



**Mónica Domingues
Gomes**

**Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5-
furanodicarboxílico**



**Mónica Domingues
Gomes**

**Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5-
furanodicarboxílico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Armando Silvestre e do Prof. Doutor Alessandro Gandini do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Catedrático – Departamento de Química – Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho
Professor Auxiliar - Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor Alessadro Gandini
Investigador Coordenador - CICECO/Departamento de Química – Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Armando Silvestre
Professor Associado - Departamento de Química – Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros e profundos agradecimentos a todos aqueles que me apoiaram e tornaram possível a concretização deste trabalho.

Aos meus orientadores científicos, Prof. Doutor Alessandro Gandini e Prof. Doutor Armando Silvestre, agradeço a oportunidade de desenvolver este trabalho permitindo a minha iniciação no mundo vasto da investigação científica e indiscutivelmente a excelente orientação científica, o apoio, o incentivo e disponibilidade constante e claro por tudo o que me ensinaram. A vós muito obrigado. A amizade nasceu e floresce!

A todos os restantes elementos do grupo de investigação de Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos, que de uma forma directa ou indirecta contribuíram para a realização deste trabalho. Não posso deixar de destacar a Andreinha pelos óptimos conselhos, ajuda e orientação no laboratório, pelos bons momentos de boa convivência, aprendizagem e sem dúvida de amizade. Quero, em particular, também expressar a minha gratidão à Dora (loira), Soninha, Gisela (Gi), Fabiane (Bi) e Verinha pelos excelentes momentos de maluqueira, de conversas e convívio saudável, por aturarem e aceitarem os meus variáveis humores com compreensão e amizade.

À Lili que de tudo o que poderia escrever não é suficiente para expressar o meu agradecimento! Sem dúvida, a tua amizade, compreensão, apoio, partilha, enfim como és, foram e serão substâncias importantes para a minha existência quer pessoal quer profissional. Obrigado por tudo Li!

Aos meus amigos que me acompanharam neste percurso académico, um especial obrigado para a Ritinha, por todas as razões e mais alguma.

Ao meu grupo de amigos que me acolheu, proporcionou momentos únicos de alegria, felicidade e diversão, e aquelas pessoas especiais, muito obrigado, sem vocês a minha existência era incompleta.

Em especial, quero agradecer à minha família que para mim são a raiz, o pilar, o meu porto de abrigo. Mãe, pai, mana, sem vós tudo isto não era possível. O vosso amor, apoio, compreensão, força, esforço e sacrifício foram cruciais. Mano, sobrinha, cunhado e avós muito obrigado por tudo!

palavras-chave

Recursos Renováveis, ácido 2,5-furanodicarboxílico, polímeros, poliésteres furânicos, politransesterificação, policondensação em solução, policondensação interfacial.

resumo

O crescente interesse no desenvolvimento de produtos químicos baseados em recursos renováveis conduziu ao desenvolvimento de um grupo vasto de novos materiais poliméricos, entre os quais, os polímeros derivados de compostos furânicos 2,5-disubstituídos, como o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) representam um grupo particularmente interessante. O objectivo principal deste trabalho é a preparação e a caracterização de uma série de poliésteres baseados no AFD e em diversos dióis, e comparar as suas características mais relevantes com as dos materiais análogos preparados a partir do ácido tereftálico.

Foram sintetizados poliésteres derivados do AFD e de vários dióis, nomeadamente, o etilenoglicol, a hidroquinona, o isosorbido e o 1,4-di(hidroximetil)benzeno, por policondensação em solução ou por policondensação interfacial utilizando como intermediários o dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo (CIFD) com os dióis acima mencionados; ou por politransesterificação, utilizando como intermediário o 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo), (FDEtOH).

Os materiais obtidos foram detalhadamente caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , FTIR, difracção de raios-X e análise elementar, e as suas propriedades térmicas analisadas por TGA e DSC.

Os poliésteres furânicos obtidos demonstraram em todos os casos elevada estabilidade térmica, (até $\sim 300^\circ\text{C}$) e os valores da temperatura de transição vítrea variaram consideravelmente com a natureza do diol usado.

Destaca-se em particular o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) PEF, que apresenta propriedades ao nível da sua estabilidade térmica T_{di} (300°C), cristalinidade e o padrão de curvas DSC com T_g de 80°C , T_c de 165°C e T_f de 215°C , similares ao seu homólogo derivado da petroquímica, o poli(tereftalato de etileno), confirmando assim o carácter promissor destes materiais como potenciais alternativas aos derivados da petroquímica.

Keywords

Renewable resources, 2,5-furandicarboxylic acid, polymers, furan polyesters, polytransesterification, solution polycondensation, interfacial polycondensation.

Abstract

The growing interest in the development of new chemicals based on renewable resources has led to the development of a new realm of polymeric materials, among which, those derived from 2,5-disubstituted furan derivatives as the 2,5-furandicarboxylic acid (AFD), represents a particularly interesting group. The main goal of this work is to prepare and thoroughly characterize a series of polyesters based on FDA and several diols and to compare their main properties with those of their counterparts prepared from terephthalic acid.

Polyesters derived from AFD and several diols, such as ethylene glycol, hydroquinone, isosorbide and 1,4-phenylenedimethanol, have been prepared by solution polycondensation, or by interfacial polycondensation, using the 2,5-furandicarbonyl dichloride and the referred diols; or by polytransesterification of bis(hydroxyethyl) 2,5-furane dicarboxylate.

The obtained materials were thoroughly characterised by ^1H and ^{13}C NMR, FTIR, X-ray and elemental analyses and their thermal features were measured by TGA, DSC.

The furanic polyesters obtained have shown high thermal stability (up to $\sim 300^\circ\text{C}$) and glass transition temperatures varied considerably with the nature of the diol.

It is worth to emphasise poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), PEF, which showed general properties, such as its thermal stability T_{di} (around to 300°C), crystallinity and DSC patterns, with a T_g of 80°C , T_c of 165°C and melting temperature of 215°C , similar to those reported for its petrochemical homologue, poly(ethylene terephthalate), confirming the promising properties of these materials as potential alternatives to those derived from fossil resources.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AHMF	Ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico
AFD	Ácido 2,5-furanodicarboxílico
AT	Ácido Tereftálico
CIFD	Dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo
DAS	Didesidrosorbitol (isosorbido)
DCM	Diclorometano
DHMB	1,4-di-(hidroximetil) benzeno
DMF	Dimetilformamida
DP _n	Grau de polimerização
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EG	Etilenoglicol
FDEtOH	2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo)
FDMe	2,5-furanodicarboxilato de dimetilo
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
F	Furfural
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HFP	1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol
HMF	5-Hidroximetilfurfural
HQ	1,4-dihidroxi-fenilo (hidroquinona)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PDASF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo)
PEF	Poli (2,5-furanodicarboxilato de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHMBF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno)
PHMeF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de hexametileno)
PHQF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno)
PTHFE	Poli(cis-2,5-tetrahidrofuranodicarboxilato de etileno)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBAB	Brometo de tetrabutylamónio

Td	Temperatura de degradação
Td _i	Temperatura inicial de degradação
TCE	1,1,2,2-tetracloroetano
THF	Tetrahidrofurano
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Análise termogravimétrica

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1	PRODUTOS QUÍMICOS DE VALOR ACRESCENTADO A PARTIR DE AÇÚCARES	3
1.1.1	<i>Derivados Hidroxilados</i>	5
1.1.2	<i>Derivados Furânicos</i>	7
1.1.2.1	Furfural e 5-hidroximetilfurfural	9
1.1.2.2	Ácido 2,5-furanodicarboxílico	12
1.2	POLIÉSTERES FURÂNICOS.....	15
1.3	POLIMERIZAÇÃO POR ETAPAS - POLIÉSTERES	21
1.3.1	<i>Métodos de policondensação</i>	23
1.3.2	<i>Estrutura/propriedades</i>	25
2	OBJECTIVOS	27
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MONÓMEROS	29
3.1.1	<i>Caracterização do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD).....</i>	29
3.1.2	<i>Síntese Monómeros Derivados do AFD</i>	32
3.1.2.1	Síntese de dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo (ClFD).....	32
3.1.2.2	Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (FDMe)	33
3.1.2.3	Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo) (FDEtOH)	34
3.1.3	<i>Caracterização dos Monómeros Derivados do AFD</i>	35
3.2	SÍNTESE DE POLÍMEROS	43
3.2.1	<i>Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF).....</i>	43
3.2.1.1	Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno)(PHMBF)	44
3.2.1.2	Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno) (PHQF)	45
3.2.1.3	Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo) (PDASF)	46
3.2.2	<i>Caracterização dos poliésteres</i>	47
3.2.2.1	Caracterização estrutural.....	47
3.2.2.1.1	Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF)	47
3.2.2.1.2	Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno)(PHMBF)	50
3.2.2.1.3	Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno) (PHQF)	52
3.2.2.1.4	Poli(2,5-furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo) (PDASF)	53
3.2.2.2	Análise elementar	56
3.2.2.3	Análise Térmica	58
3.2.2.4	Difracção de raios-X.....	62
4	CONCLUSÕES.....	65
5	TRABALHO FUTURO	67
6	EXPERIMENTAL	69
6.1	MATERIAIS	69
6.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	69
6.3	SÍNTESE DE MONÓMEROS	70
6.4	SÍNTESE DE POLIÉSTERES	72
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

*“HMF and its oxidation product 2,5-furandicarboxylic acid are so called ‘**sleeping giants**’ in the field of intermediate chemicals from regrowing resources.”*

(M. Bicker, J. Hirth and H. Vogel)¹

1 INTRODUÇÃO GERAL

A natureza produz e fornece uma grande variedade de matérias-primas, que são materiais e produtos capazes de incrementar uma melhoria da qualidade da existência humana, por serem recursos renováveis, biodegradáveis, biocompatíveis e capazes de participar “em balanço positivo” nos ciclos regenerativos, em oposição às características irreversíveis dos homólogos fósseis.²

A actividade biológica quer animal quer vegetal origina uma grande variedade de compostos, incluindo uma grande variedade de compostos orgânicos que podem ser explorados em vastos domínios da actividade humana, nomeadamente na produção de materiais poliméricos. Aliás, desde há algumas décadas que polímeros de origem natural são considerados essenciais ao desenvolvimento sustentável de sociedades.^{3,4}

O uso de recursos naturais renováveis como precursores para a produção de materiais poliméricos, produtos químicos orgânicos e combustíveis, tem sofrido um aumento significativo como reflexo da elevada instabilidade do mercado de recursos fósseis, dos problemas associados ao consumo excessivo e do seu previsível esgotamento. O crescente interesse na preparação de produtos químicos de origem renovável levou ao desenvolvimento de uma intensa actividade de investigação no sentido de produzir novos produtos químicos a partir da biomassa com especial atenção sobre os hidratos de carbono, por serem a fracção mais abundante da biomassa vegetal, originando um novo conceito de indústria química designada de biorrefinaria.⁵⁻¹³

Duas das mais promissoras plataformas emergentes na biorrefinaria são a plataforma dos açúcares e a plataforma termoquímica, como se representa na Fig. 1.1. As biorrefinarias baseadas na fracção de hidratos de carbono convertem esta fracção da biomassa em monossacarídeos por processos bioquímicos e/ou químicos e consequentemente em produtos químicos, materiais e/ou combustíveis. Por outro lado, as biorrefinarias baseadas na conversão termoquímica podem converter biomassa por gasificação ou por pirólise em gás de

síntese (*syngas*) ou em bio-óleo, respectivamente, duas matérias-primas que podem ser integrados nos processos convencionais de conversão de precursores petroquímicos.^{5-8,10-12}

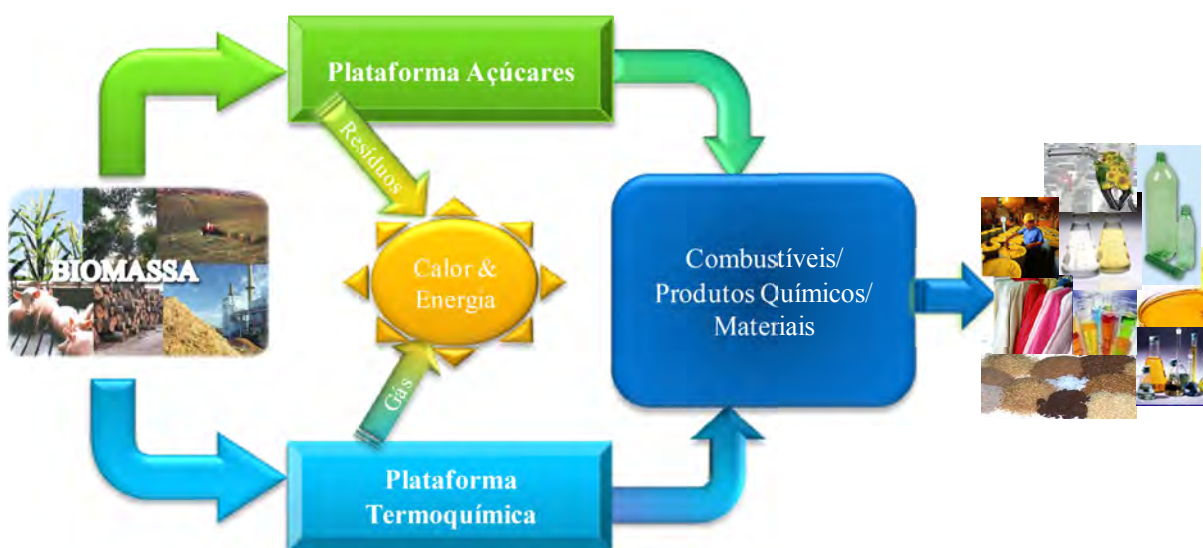


Fig. 1.1 – Conversão da biomassa em produtos de valor acrescentado, conceito de biorrefinaria, adaptado.¹⁴

A maior parte das aplicações não alimentares da biomassa vegetal podem ser divididas em quatro categorias, nomeadamente: (i) uso tradicional em indústrias da madeira, do papel, fibras e borracha natural e na química fina (ex.: extracção de aromas e fragrâncias); (ii) obtenção de energia térmica por combustão directa da biomassa ou após gaseificação; (iii) produção de biocombustíveis, como exemplos, o etanol obtido por fermentação de açúcares e o biodiesel obtido a partir de óleos vegetais; (iv) produção de bioprodutos por conversão catalítica de açúcares, triglicerídeos, terpenos e materiais lenhocelulósicos.¹⁵

A biomassa é assim vista como a mais prometedora fonte de energia e de produtos químicos orgânicos, em que para o seu aproveitamento de forma sustentável é necessário que se desenvolvam três sectores que englobam os biocombustíveis (ex. bioetanol e biodiesel), os bioprodutos (ex. polímeros e compostos orgânicos) e a bioenergia.^{5-13,15,16}

A produção global de biomassa vegetal é de cerca de 170 biliões de toneladas por ano, sendo composta por 75% de hidratos de carbono, 20% de lenhina e 5% de outros compostos naturais como lípidos, proteínas e vários outros extractáveis. Da biomassa produzida apenas cerca de 4% é usada pela Humanidade quer num contexto alimentar como não alimentar.^{7,8,10,12}

1.1 PRODUTOS QUÍMICOS DE VALOR ACRESCENTADO A PARTIR DE AÇÚCARES

Como foi referido os hidratos de carbono são os componentes mais abundantes da biomassa e encontram-se na maioria sob a forma de polissacarídeos, como por exemplos a celulose, hemicelulose, inulina, amido, etc. Sendo na essência constituídos por dois tipos de açúcares, as hexoses (açúcares de 6 carbonos) e as pentoses (açúcares de 5 carbonos) sendo os mais comuns a glucose e a xilose, respectivamente, que poderão ser convertidos em bioprodutos via biológica ou via química.^{5,7,8,10,12,14,17}

A transformação de açúcares em derivados de acordo com as suas unidades de repetição pode ser o mais importante ponto de partida para se obterem compostos orgânicos base de elevado valor acrescentado, o que torna fundamental a compreensão química dos processos de transformação dos açúcares.^{6-10,14} Como exemplo ilustrativo, os derivados furânicos de primeira geração, obtidos por conversão química dos dois tipos de açúcares na Fig. 1.2

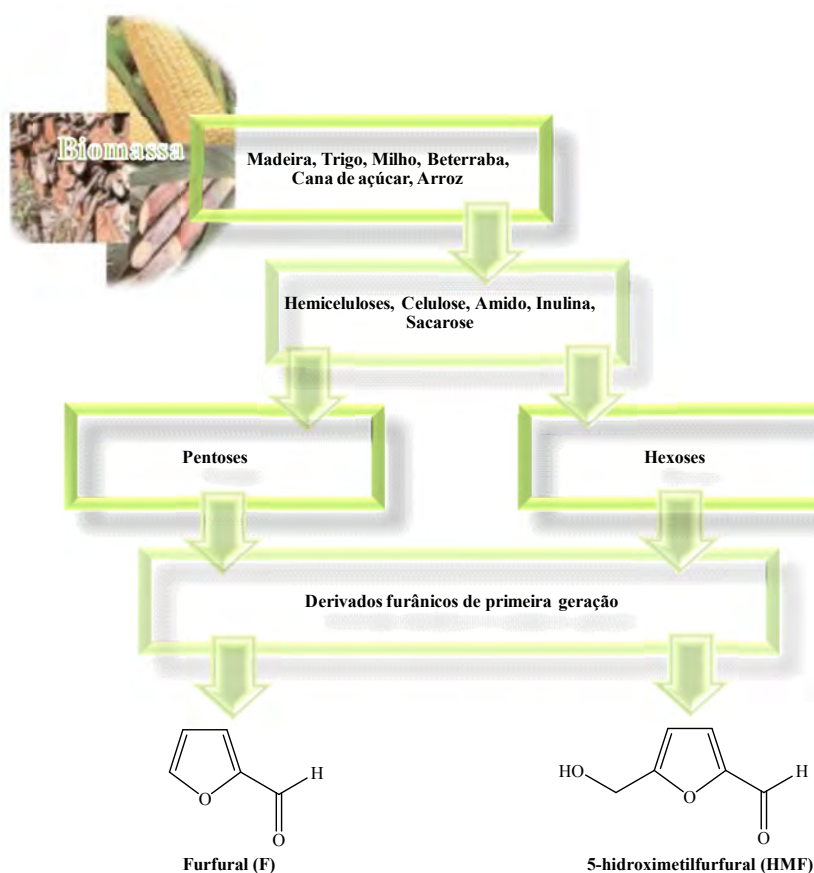


Fig. 1.2 – Derivados furânicos de primeira geração obtidos directamente da biomassa.

Neste contexto, a produção de bioprodutos por conversão catalítica dos açúcares pode ser efectuada essencialmente por duas etapas, a primeira consiste na produção das principais moléculas consideradas como produtos químicos de base. A segunda etapa consiste na sua conversão em produtos químicos e materiais com aplicação no quotidiano diário da sociedade. Um estudo levado a cabo por “National Renewable Energy Laboratory” (NREL) e por “Pacific Northwest National Laboratory” (PNNL) identificou uma série de compostos que podem ser obtidos a partir da transformação de açúcares e que reúnem as características para serem compostos químicos de base (Fig. 1.3) na futura biorrefinaria.¹³

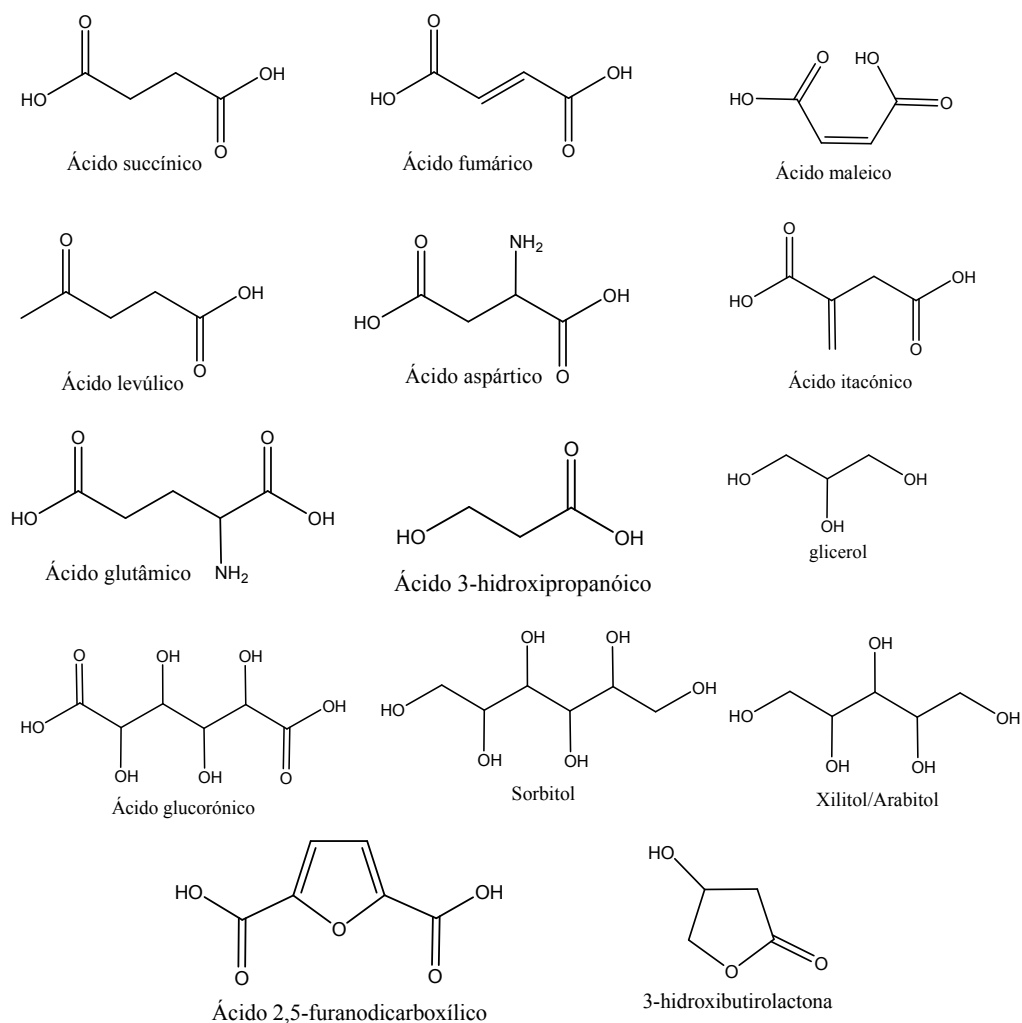


Fig. 1.3 – Compostos químicos de base propostos por Departamento de Energia dos EU.¹³

As possibilidades de conversão destes compostos de base em produtos químicos e materiais de valor acrescentado para o quotidiano são vastíssimas.¹³ Ilustram-se de seguida apenas algumas e mais relevantes no contexto desta tese, nomeadamente dos derivados hidroxilados e dos derivados furânicos, respectivamente nas secções 1.1.1 e 1.1.2. É

importante realçar que a ausência do furfural nesta lista se deve simplesmente ao facto de este composto ser um produto industrial desde há um século.

1.1.1 Derivados Hidroxilados

Os alditóis são compostos de baixo peso molecular, caracterizados pela estrutura acíclica polihidroxilada pelo que são também apelidados de polióis. Ocorrem naturalmente em frutos e vegetais, no entanto, comercialmente são produzidos a partir de açúcares como a sacarose e glucose por hidrogenação catalítica. A hidrogenação catalítica da glucose permite a obtenção de D-glucitol, frequentemente conhecido como sorbitol e da mesma forma, a xilose pode ser convertida em xilitol. Os alditóis possuem diversas aplicações quer na indústria alimentar e farmacêutica, assim como na área dos polímeros.^{10,13,18}

O sorbitol é produzido à escala industrial a partir da glucose (proveniente do amido) sendo principalmente consumido na indústria alimentar como adoçante e como intermediário na produção do precursor da vitamina C (L-Sorbose). No entanto apresenta aplicações não-alimentares importantes pelas suas propriedades amaciadoras e plastificadoras, exemplificando, como intermediário para a produção de surfactantes.^{10,13,19} A sua transformação também origina uma variedade enorme de produtos químicos de valor acrescentado, entre os quais o isosorbido, o etilenoglicol, o ácido láctico e o 1,2-propanodiol que poderão ser direccionados na produção de polímeros.^{13,19} O sorbitol poderá ser também convertido em H₂ e em hidrocarbonetos C5-6 e na produção de etanol.¹⁹⁻²¹ Conforme ilustrado na Fig. 1.4.

O xilitol apresenta uma produção industrial limitada e é essencialmente usado na indústria alimentar como adoçante de baixo valor calórico. A conversão de xilitol pode originar derivados semelhantes aos do sorbitol por processos semelhantes e poderá vir a constituir um reagente de partida para a produção de etilenoglicol e propilenoglicol e portanto usado em aplicações não alimentares.¹³

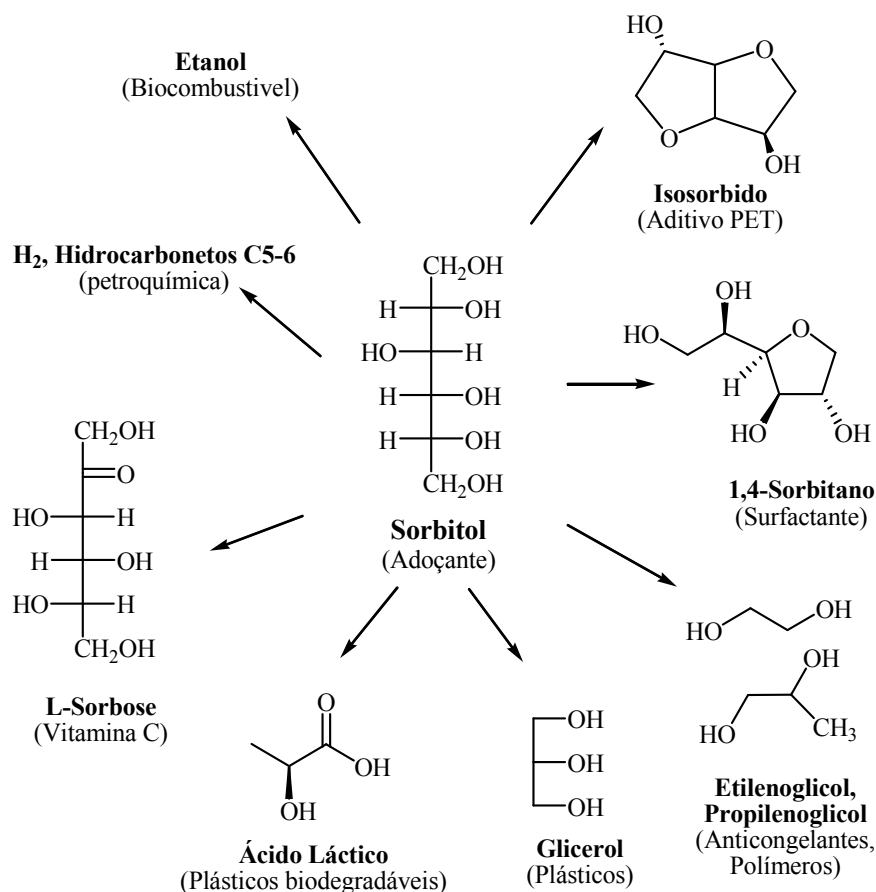


Fig. 1.4 – Derivados do sorbitol e aplicações.²²

Na química dos polímeros uma das classes importantes dentro deste grupo de compostos são os dióis como o etilenoglicol, propilenoglicol e o isosorbido (e estruturas análogas). Estes têm despertado bastante interesse como monómeros alternativos aos oriundos da petroquímica para a síntese de vários policondensados, uma vez que para além do seu carácter renovável, a maior parte deles são não tóxicos e os produtos obtidos poderão apresentar características biodegradáveis com aplicações biomédicas.^{23,24}

O etilenoglicol é um derivado da petroquímica produzido industrialmente em larga escala, pelas suas aplicações, nomeadamente na produção de fibras de poliéster e resinas, como anticongelante.²⁵ Actualmente, o principal processo de produção industrial é baseado no etileno, via hidratação do intermediário óxido de etileno, representando uma produção de cerca de 17 milhões de toneladas por ano.²⁶

Vários autores têm vindo a estudar o desenvolvimento da produção de etilenoglicol a partir de açúcares, nomeadamente por hidrogenólise de alditóis que origina misturas de

etilenoglicol e propilenoglicol. Recentemente foram desenvolvidos sistemas reacionais prometedores que permitem a conversão directa da celulose em etilenoglicol por hidrogenólise.^{19,22,27-31}

Os glicóis têm um elevado potencial de mercado e segundo os últimos desenvolvimentos acerca da conversão da biomassa, particularmente de materiais lenho-celulósicos, podem constituir um ponto de partida para a produção à escala industrial, neste caso de etilenoglicol, a partir de fontes renováveis. Podendo ser esta a realidade de um futuro próximo. Pelos mesmos princípios existe uma vasta variedade de produtos químicos “bio” passíveis de serem industrialmente produzidos, como os que se tratam a seguir.

1.1.2 Derivados Furânicos

O interesse nos derivados furânicos obtidos a partir de açúcares resulta nas características específicas associadas ao comportamento do núcleo furânico, particularmente no seu carácter aromático e diénico, que permitem a sua exploração numa vasta gama de reacções características deste tipo de estruturas ainda que condicionadas pela natureza dos substituintes do anel furânico.^{32,33}

Quando se compara o anel furânico com o anel benzénico e os seus homólogos heterocíclicos (tiofeno e pirrol), este apresenta um carácter aromático inferior e um carácter diénico superior. O predominante carácter diénico do anel furânico representa uma característica peculiar que permite a sua intervenção em reacções de Diels-Alder, como o reagente diénico que faculta abordagens originais para síntese macromolecular.^{32,33}

Os principais precursores de derivados furânicos são o furfural (F) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), obtidos a partir da desidratação em meio ácido de pentoses e hexoses respectivamente. Estes derivados de primeira geração representam pontos de partida para diversas estratégias de conversão em estruturas polimerizáveis, tirando partido da natureza específica do núcleo furânico em cada caso.^{32,33}

O primeiro corresponde a núcleos furânicos que inclui a família de derivados do F com vários grupos substituintes susceptíveis de polimerizar ou co-polimerizar por processos de crescimento em cadeia, como mostra a selecção representada na Fig. 1.5.^{32,33}

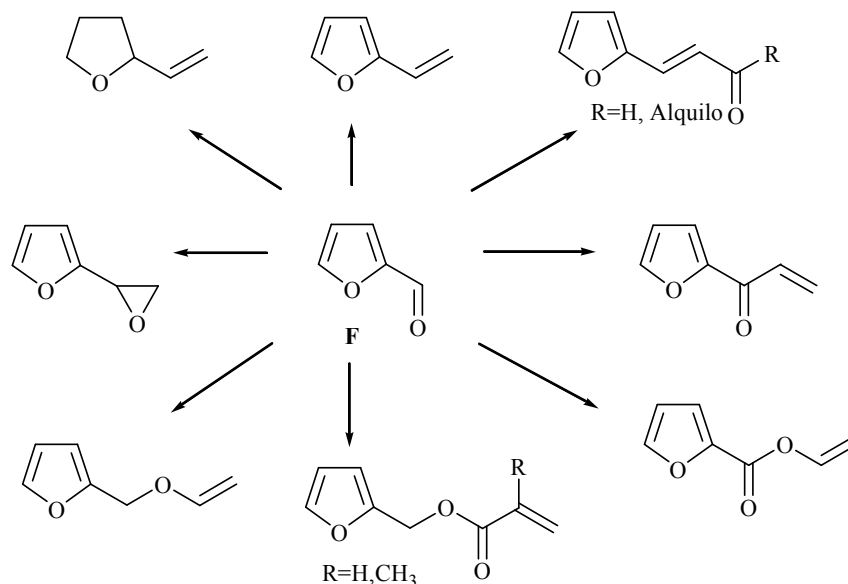


Fig. 1.5 – Alguns monómeros furânicos acessíveis a partir do furfural (F).

O segundo grupo faz-se corresponder à família de núcleos furânicos bifuncionais, munidos de dois grupos substituintes sendo essencialmente usados para processos de polimerização por passos, como se representam alguns na Fig. 1.6.^{32,33}

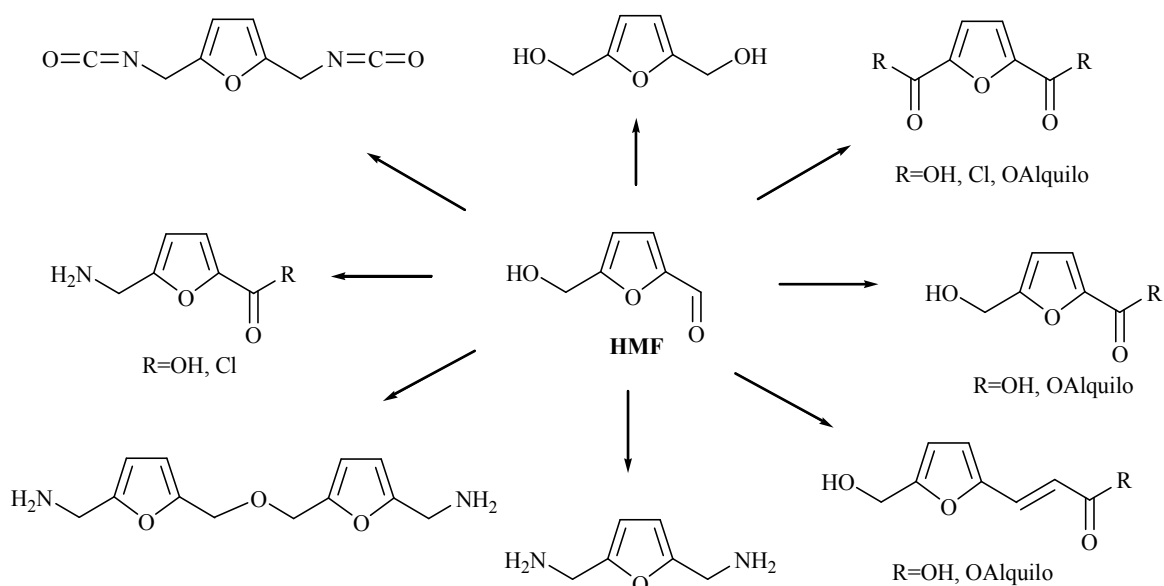


Fig. 1.6 – Monómeros derivados do 5-hidroximetil furfural (HMF).

Sendo importante realçar que estes compostos já foram sintetizados e testados em processos de polimerização e co-polimerização na preparação de novos materiais poliméricos não convencionais, a partir das suas peculiaridades químicas, entre os quais poliésteres, poliamidas, poliuretanos incluindo materiais poliméricos autoreparáveis e recicláveis pela propriedade de reversibilidade térmica, como se exemplifica no tópico 1.2.^{32,34-36}

1.1.2.1 Furfural e 5-hidroximetilfurfural

O furfural é obtido de pentoses e mais concretamente a partir da xilose (obtida a partir de pentosanas de hemiceluloses) através de uma sequência de reacções de desidratação em meio ácido Fig. 1.7. Deste processo resulta também, em simultâneo a obtenção do derivado metílico 5-metilfurfural, em menor quantidade, a partir da ramnose presente, sendo separados por destilação.³² Esta “impureza” de produção de furfural é usada como aromatizante de química fina de valor acrescentado.³⁷

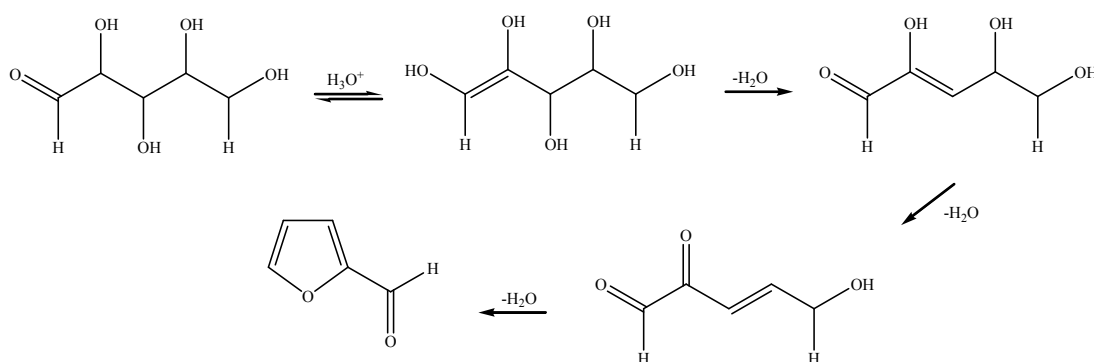


Fig. 1.7 - Desidratação da xilose em Furfural (F).³²

A produção industrial de F existe desde há um século e atinge a nível mundial cerca de 300.000 ton/ano⁴, com uma vasta gama de aplicações como em refinação de óleos, materiais e indústrias farmacêutica e agroquímica.^{7,38}

A maior parte da sua produção (~85%) é usada na produção de álcool furfurílico, um precursor de diferentes tipos de resinas e de outros materiais com aplicações principalmente na indústria de fundição. Os restantes 15% da produção industrial são usados na produção de outros compostos como o furano, tetra-hidrofurano, monómeros para síntese de materiais poliméricos e por exemplo na formulação de diversas resinas termoendurecíveis com

aplicações em revestimentos anticorrosivos, na formulação de adesivos, impregnação em pinturas anti-corrosivas, etc.³⁹

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é considerado como o primeiro patamar para a obtenção de monómeros furânicos di-substituídos (Fig. 1.6), com a particularidade de poderem funcionar como substitutos dos seus análogos aromáticos petroquímicos (derivados do ácido ftálico) na síntese de materiais poliméricos e apresentarem também aplicações na área farmacêutica como compostos activos associados a um largo espectro de actividade biológica.³²

A síntese de HMF (Fig. 1.8) baseia-se tal como descrito para o F, numa sequência de reacções de desidratação em meio ácido, neste caso aplicada a hexoses (maioritariamente glucose e frutose). O processo de desidratação é mais eficiente e selectivo para o caso da frutose do que para a glucose, essencialmente devido à limitação existente no passo de enolização da glucose (aldohexose). A frutose é obtida pela hidrólise ácida da sacarose e inulina ou pela isomerização selectiva da glucose.⁷

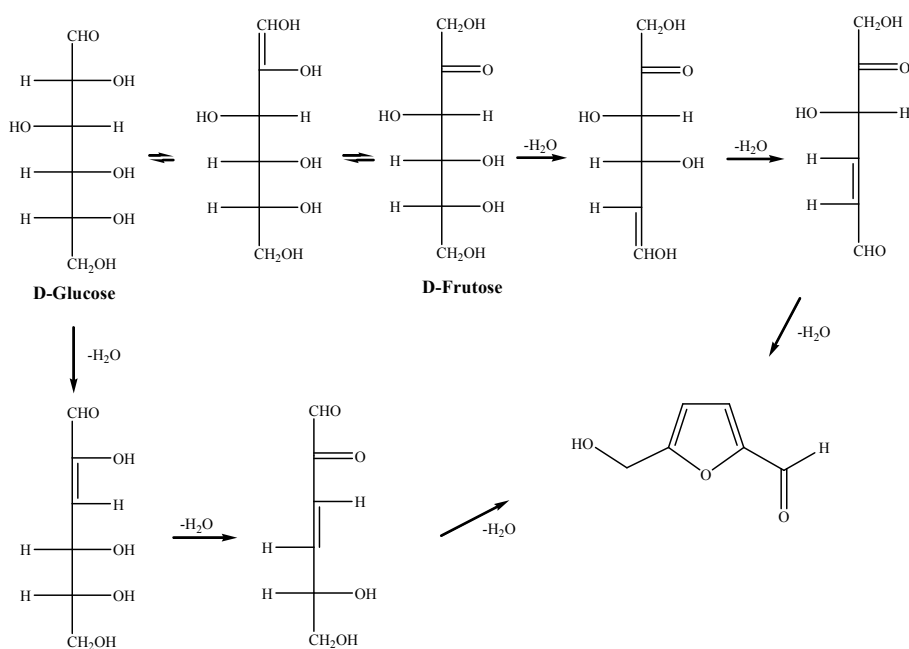


Fig. 1.8 – Desidratação da frutose e glucose em 5-hidroximetilfurfural (HMF).⁷

A desidratação catalítica em meio ácido origina para além do HMF, outros produtos secundários. Os catalisadores ácidos promovem a sua decomposição a ácido levúlico, ácido fórmico e ácidos húmicos, afectando largamente a eficiência deste processo diminuindo o seu rendimento e aumentando ainda o custo da produção, devido à dificuldade de separação do

ácido levúlico. Pelo que, contrariamente ao F, a produção de HMF ainda não é feita à escala industrial pelos problemas acima referido mas também pela sua instabilidade e tendência para resinificar facilmente na presença de impurezas ácidas.^{7,36,40-42}

Actualmente a produção de HMF é feita usando furfural como material de partida por hidroximetilação com formaldeído e tem sido apresentada como a rota de síntese mais económica. Mas é inquestionável a importância de desenvolver formas eficientes de produzir o HMF, não a partir da frutose mas da glucose atendendo à sua maior abundância.^{7,43}

Nos últimos anos tem-se assistido a um enorme crescimento na pesquisa de novos métodos para produzir eficientemente HMF enfatizando o baixo custo, maior selectividade e ambientalmente inócuos. Em trabalhos recentes tem-se verificado pelo estudo de diferentes tipos de sistemas catalíticos, solventes ou mistura de solventes alternativos, que é possível obter elevadas conversões de frutose e glucose em HMF. Contudo a grande limitação destes processos é por um lado o elevado custo e os problemas associados a questões ambientais dos sistemas utilizados.^{1,7,9,15,16,22,36,41,42,44-50}

Como produto químico de base, o HMF podendo funcionar como precursor para a produção de importantes substitutos provenientes da petroquímica, e também referido em alguns trabalhos recentes como fonte de biocombustíveis de elevada qualidade (Fig. 1.9),^{13,21,51-53} é legítimo considerar que o HMF seja um dos produtos químicos derivado da biomassa com maior potencialidade de desenvolvimento futuro, razão pela qual é considerado como o gigante adormecido.¹



Fig. 1.9 – Conversão da biomassa em produtos de valor acrescentado. Ilustração de PNNL.⁵⁴

Os produtos químicos derivados do HMF com elevado potencial industrial de produção em larga escala são o ácido 5-hidroxi-2-furanocarboxílico, o 2,5-di(hidroxi-2-furanocarboxílico), o 2,5-furanodicarbaldeído e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD).⁷ Enfatizando e como exemplo, recentemente surge uma contribuição de valorização do AFD, que consiste numa patente de produção de poliésteres poliólicos a partir do AFD com poliepóxidos.⁵⁵

Dentro dos produtos químicos derivados do HMF, o AFD e seus derivados constituem os monómeros furânicos mais importantes no contexto deste trabalho, nomeadamente na produção de poliésteres.

1.1.2.2 Ácido 2,5-furanodicarboxílico

Como referido anteriormente o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) é um composto de base que pode servir como material de partida em diversas aplicações industriais e de química fina, nomeadamente pela sua semelhança estrutural com o ácido tereftálico, podendo ser usado na síntese de uma vasta gama de poliésteres,^{56,57} poliamidas^{58,59} com propriedades mecânicas e térmicas deveras interessantes.⁶⁰ Como pode ser ilustrado (Fig. 1.10) pela preparação da poliamida tipo Kevlar com elevado peso molecular e excelentes propriedades físicas.⁵⁸

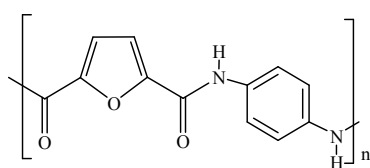


Fig. 1.10 – Poliamida furânica tipo Kevlar.

O AFD pode ser obtido por oxidação do HMF.^{52,61} A conversão de HMF em AFD por catálise homogénea pode ocorrer por intermédio de oxidantes simples como o ácido nítrico, no entanto foi provado que esta estratégia não é selectiva formando-se quantidades significativas de sub-produtos. Por catálise heterogénea foram obtidos melhores resultados nomeadamente usando catalisadores metálicos, como por exemplo a platina ou platina/chumbo, suportados em carbono ou alumina, em atmosfera de oxigénio e usando água como solvente.^{7,42,46,48,60-62}

De forma idealista a produção de AFD passaria pela conversão directa da frutose. Estudos recentes demonstraram que tal estratégia é possível, a partir da frutose com rendimento e selectividades relativamente elevados.⁴⁵

Contudo os estudos mais recentes de síntese de AFD foram feitos a partir da oxidação catalítica do HMF, usando catalisadores heterogénos comerciais como nanopartículas de ouro em meio aquoso básico à temperatura ambiente, com elevado rendimento e selectividade.⁶²

A versatilidade do AFD passa também pela sua conversão numa série de derivados através de transformações químicas relativamente simples, nomeadamente por reacções típicas dos ácidos carboxílicos tais como a formação de cloretos de acilo e ésteres, como por exemplo a síntese do dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo que foi inicialmente realizada a partir da reacção do AFD com pentacloreto de fósforo^{56,57} e mais tarde surge a descrição de síntese realizada a partir da reacção do AFD com cloreto de tionilo.⁶³

O AFD usado neste trabalho, para a síntese de monómeros e consequente polimerização, foi sintetizado via oxidação catalítica aeróbica do HMF, num meio aquoso fortemente alcalino com um catalisador heterogéneo de platina/chumbo, tal como descrito por Verdeguer e Gaset.⁶⁰

1.2 POLIÉSTERES FURÂNICOS

O uso de monómeros furânicos bifuncionais, principalmente monómeros substituídos nas posições 2 e 5, para a preparação de poliésteres tem sido estudado desde há algumas décadas. Os trabalhos pioneiros nesta matéria foram de Moore e Kelly, há cerca de 30 anos atrás.^{56,57,64} Apesar de algumas publicações isoladas terem sido feitas previamente,^{65,66} aqueles autores foram os primeiros a estabelecer relações entre a reactividade e características estruturais dos monómeros furânicos com as propriedades dos polímeros correspondentes.^{32,67}

No grupo de Moore com o objectivo de sintetizar e avaliar as propriedades de polímeros com unidades heterocíclicas, procederam à preparação de poliésteres a partir de derivados do tipo diácido furânico, com dióis alifáticos, furânicos e tetrahidrodrofurânicos assim como com bisfenol-A. Para além dos diácidos substituídos em 2,5 incluíram também no estudo os derivados substituídos em 2,3-, 2,4- e 3,4-.^{56,57,64} A partir dos quais viriam obter polímeros de tipos: furânico-alifático, furânico-aromático ou completamente furânicos.

A estratégia de síntese escolhida envolveu a polimerização por transesterificação e a polimerização em solução. Um dos exemplos refere-se à síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de hexametileno), por politransesterificação do diéster metílico do AFD com o hexametilenediol catalisada por uma mistura de acetato de cálcio e óxido de chumbo (Fig. 1.11).⁵⁶

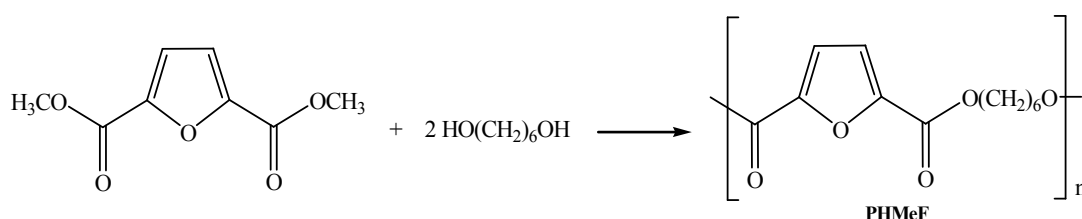


Fig. 1.11 – Síntese do poli (2,5-furanodicarboxilato de hexametileno), PHMeF.⁵⁶

Foi ainda estudada a síntese de poliésteres a partir do dicloreto de AFD (ClFD) com bisfenol-A (Fig. 1.12), recorrendo a duas abordagens distintas, a polimerização interfacial e a polimerização em solução. A primeira origina um polímero branco com baixo rendimento (16%). A polimerização em solução foi testada quer com diversos catalisadores (cloreto de

alumínio e zinco sólido), em 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) a 155°C, resultando num sólido castanho e com rendimento mais elevado do que o obtido na polimerização interfacial, assim como foi testada sem catalisador à temperatura ambiente e usando clorofórmio como solvente com um rendimento ainda superior aos anteriores (cerca de 90%), sob a forma de um sólido branco.⁶⁴

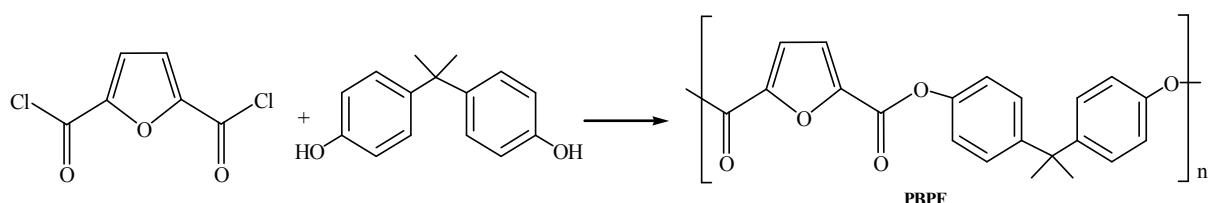


Fig. 1.12 - Esquema de reacção entre ClFD e com bisfenol-A (PBPF).⁶⁴

Os diversos poliésteres sintetizados tinham em geral valores de DP_n baixos, conforme sugerido pelas suas baixas viscosidades intrínsecas. Por outro lado, nenhum dos poliésteres apresentava picos de fusão bem definidos, com excepção de poliésteres com estruturas idênticas ao poli(2,5-furanodicarboxilato de hexametileno), incluindo o poliéster tetrahydrofurânico (Fig. 1.13) que apresentava pico nítido de fusão a 150 °C.⁵⁶

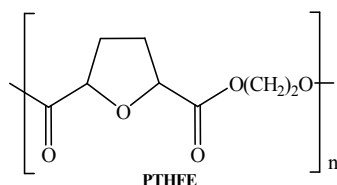


Fig. 1.13 – Poli (2,5-cis- tetrahydrofuranodicarboxilato de etileno), PTHFE.⁵⁶

A análise do comportamento térmico destes materiais mostrou também que diferiam no seu comportamento de degradação. No caso dos polímeros cujas estruturas eram semelhantes ao PBPF (diferindo apenas nas posições de substituição do anel furânico) eram resistentes ao calor e à oxidação atmosférica, enquanto que poliésteres furânico-alifáticos e furânico-furânicos se revelavam extremamente sensíveis a este tipo de condições apresentando uma fragilidade acentuada. Em particular, o PBPF apresenta propriedades térmicas muito boas apresentando um pico exotérmico de cristalização por volta dos 250 °C e um pico endotérmico de fusão a rondar os 320 °C.⁶⁴

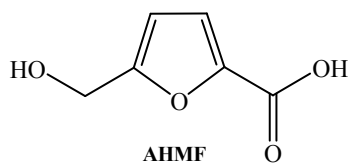


Fig. 1.14 – Ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico, AHMF.

Foi igualmente estudada a síntese de poliésteres a partir do ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico, AHMF (Fig. 1.14) usando como catalisadores sais de piridínios a 60 °C. No entanto, os resultados obtidos levaram à presença de misturas de oligómeros lineares e cíclicos com valores de DP_n até 5. Este monómero quando sujeito a policondensação com o etilenoglicol resultou num produto resinoso preto impossível de processar.^{33,68}

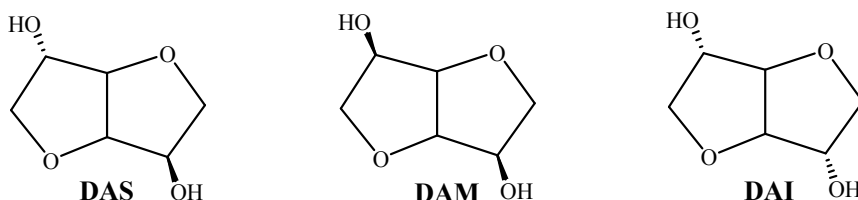


Fig. 1.15 – Isómeros de 1,4:3,6-dianidrohexitóis.

Num contexto de síntese de polímeros potencialmente biodegradáveis, foi descrito um estudo sistemático relativo a síntese de poliésteres totalmente derivados de fontes renováveis,⁶³ produzidos a partir do ClFD com os três isómeros de 1,4:3,6-di(desidro)hexitóis (Fig. 1.15), produtos industriais derivados do sorbitol. Os estudos de policondensação foram realizados em tetracloreto de carbono (TCE) com um ligeiro excesso do monómero furânico, a baixa temperatura e com piridina como catalisador, durante 4 dias. Os polímeros isolados (por precipitação em metanol), revelaram massas moleculares médias entre os 9000 e os 25000 e apresentam uma estrutura regular como demonstrado por RMN (¹H e ¹³C) e análise elementar. No entanto, apesar da aparente regularidade estrutural, não foram observados quaisquer índices de cristalinidade ou temperaturas de fusão.

Estes polímeros revelaram ainda uma rigidez macromolecular elevada, como indicado pelos valores de T_g de cerca de 180 °C e estabilidade térmica elevada, pois não foi detectada nenhuma perda de massa abaixo dos 320 °C.⁶³

Nas últimas duas décadas do século XX, foi estudada uma segunda família de poliésteres furânicos, baseada na combinação de derivados de ácido difurano/dicarboxílico (Fig. 1.16), com uma ampla selecção de dióis e bisfenóis, a partir de procedimentos clássicos

para a síntese de poliésteres como a transesterificação e condensação entre o derivado de ácido cloreto e as funções OH.^{67,69-71}

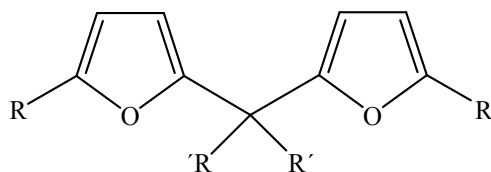


Fig. 1.16 – Derivados de ácido difurano-dicarboxílico, usados na síntese de poliésteres.^{67,69-71}

A extrapolação do método clássico de politransesterificação para os monómeros baseados em diésteres difurânicos providenciou uma rota relativamente simples e fidedigna para preparar policondensados furânicos lineares com uma estrutura regular e pesos moleculares razoavelmente elevados. A politransesterificação foi executada em dois passos, o primeiro envolveu a transesterificação entre o monómero difurânico e o diol e o segundo a reacção de polimerização propriamente dita. Na primeira fase de síntese os melhores resultados foram obtidos usando como catalisadores $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ ou $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ a 200 °C na presença de um excesso de diol. A segunda fase foi realizada a temperaturas de 200-400°C, usando como catalisadores SnC_2O_4 , Sb_2O_3 e $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.^{67,70}

O estudo detalhado da cinética e do mecanismo de transesterificação envolvendo ésteres furânicos como sistemas modelo para preparação de poliésteres providenciou informação valiosa. Nomeadamente acerca da velocidade de transesterificação e a possibilidade de complexação do anel furânico com o catalisador devido ao carácter diénico, induzindo à diminuição do seu efeito de aumentar a velocidade da reacção, peculiarmente no caso do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Enquanto que o Sb_2O_3 aparentava uma melhor performance, no sentido de apresentar menor complexação com o anel.⁷¹

As policondensações em solução e interfacial foram também usadas para preparar poliésteres baseados no dicloreto do diácido difurânico (Fig. 1.16). Os materiais obtidos por polimerização em solução foram muito semelhantes aos obtidos pelos passos de transesterificação mencionados acima, em particular no que se refere ao peso molecular. A polimerização interfacial permitiu igualmente produzir poliésteres difurânicos-aromáticos com elevados pesos moleculares.⁷²

Este estudo, pela ampla variedade de resultados permitiu estabelecer conclusões interessantes acerca da relação estrutura-propriedades dos polímeros obtidos e consequentemente fazer previsões quanto aos domínios de aplicação dos materiais. Por exemplo, a Tg variou consideravelmente por um lado em função da natureza dos grupos adicionados ao átomo de carbono que une os dois anéis furano e por outro lado em função da estrutura dos dióis, aumentando particularmente quando se passa de dióis alifáticos para dióis aromáticos.

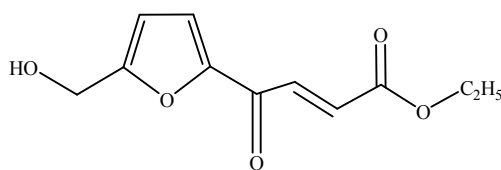


Fig. 1.17 – Monómero furânico derivado do HMF com uma função acrilato.⁷³

Adicionalmente, por transesterificação em massa foram obtidos copoliésteres baseados em monómeros furânicos fotoreactivos (Fig. 1.17) obtidos directamente do HMF, com hidroxiésteres alifáticos, resultando em materiais cujas Tg se situavam de -51 a -62°C que portanto apresentam propriedades elastoméricas à temperatura ambiente. Quando irradiadas, com radiação próxima do ultra-violeta, soluções ou filmes finos destes copolímeros formam um produto reticulado rígido possibilitando assim a aplicação em lâminas para o processo litográfico de impressão.⁷⁴

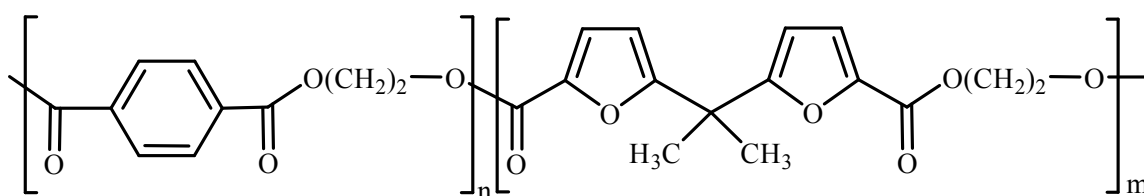


Fig. 1.18 – Copoliéster resultante entre a politransesterificação de homopolímeros de difurano e PET.⁷⁵

Finalmente foi também descrita a preparação de copoliésteres (Fig. 1.18) por reacções de transesterificação entre o PET e o homopoliéster obtido a partir do diéster do ácido difurano-dicarboxílico (Fig. 1.16) com R' igual a CH₃ e do EG. As Tg destes copolímeros são inferiores às do PET, no entanto são superiores às dos copolímeros entre PET e outros polímeros de fontes renováveis.⁷⁵

No que se refere a poliésteres baseados no ácido 2,5-furanodicarboxílico, e em particular com o etilenoglicol, a literatura existente revela-se escassa e incompleta surgindo

nos anos finais da década de 60, uma publicação em russo que se centra essencialmente no estudo da sua estrutura cristalina⁶⁶ e desde as contribuições de Moore^{56,64} e não foi apresentado nenhum estudo detalhado. Surge também uma breve referência acerca poliésteres baseados no AFD, numa patente de origem japonesa em 2007,⁷⁶ sendo estas referências existentes até ao estudo que deu origem a este trabalho.^{77,78}

1.3 POLIMERIZAÇÃO POR ETAPAS - POLIÉSTERES

A polimerização por etapas abrange essencialmente quatro famílias, os poliésteres, as poliamidas, os poliéteres e os poliuretanos. A família dos poliésteres abarca todos os polímeros com grupos funcionais éster como componentes estruturais maioritários na cadeia principal do polímero. Estes materiais são muito versáteis e diversificados devido à ao vasto leque de estruturas monoméricas disponíveis resultando em polímeros com uma ampla gama de propriedades, qualificando-os para um grupo abrangente de aplicações desde matrizes biomédicas a cristais líquidos, fibras, plásticos e filmes e materiais de elevado performance na resistência à temperatura.^{79,80}

Os poliésteres lineares são tipicamente sintetizados por polimerização por passos de monómeros difuncionais do tipo AB ou pela combinação de monómeros difuncionais dos tipos AA e BB. Estas reacções de polimerização são normalmente referidas de policondensações, dado que envolvem a formação de um produto secundário de baixo peso molecular, por exemplo água.

A reacção de esterificação é termodinamicamente reversível. Assim, potencialmente todos os poliésteres seriam degradáveis por hidrólise das ligações éster. No entanto, na prática, a hidrofobicidade das cadeias de poliésteres aromáticos impede a hidrólise das ligações lábeis e apenas os poliésteres alifáticos com segmentos metilénicos razoavelmente curtos entre as ligações éster são susceptíveis de degradar, quer hidroliticamente, quer enzimaticamente ou biologicamente (ou por combinação de várias) numa escala razoável de tempo.^{79,81}

A teoria clássica da polimerização por etapas é essencialmente baseada no trabalho experimental de Carothers e nas contribuições teóricas de Flory. Emergindo deste trabalho um dos marcos mais importantes na ciência dos polímeros, que trata da demonstração de que a reactividade dos grupos terminais é, em geral, independente do tamanho da cadeia. Pelo que, todas as espécies reactivas incluindo oligómeros e polímeros lineares, podem reagir entre si a qualquer momento e os tamanhos da cadeia aumentam com a conversão de acordo com a

equação de Carothers, que relaciona o grau de polimerização (DP) e extensão da reacção (p) de uma policondensação linear:

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p}$$

De onde, pesos moleculares elevados só serão atingidos para elevadas taxas de conversão (>98-99%), por outro lado um balanço estequiométrico de monómeros exacto é também de elevada importância, notando-se que este é intrinsecamente atingido para monómeros do tipo AB de grande pureza enquanto para monómeros do tipo AA e BB atingir a estequiometria exacta é uma exigência fundamental para que seja possível obter materiais com DP elevado. Ainda, a remoção continua do produto secundário do meio reaccional é imperativa para permitir o deslocamento do equilíbrio e consequentemente uma elevada taxa de conversão.⁷⁹⁻⁸²

Os poliésteres foram a primeira família de polímeros sintetizados por policondensação, por Carothers e o seu grupo de investigação na DuPont, no final dos anos 20, estudando a reacção entre um vasto leque de diácidos alifáticos e dióis alifáticos e ω -hidroxiácidos, com a finalidade de produzir materiais que lhes fornecessem fibras. No entanto estes poliésteres alifáticos não possuíam pontos de fusão muito elevados e outras propriedades necessárias para a sua aplicação comercial.⁸³

O primeiro polímero comercializado por DuPont foi o nylon-6.6. O poli(tereftalato de etileno), PET, surge mais tarde em 1953, como trabalho Whinfield e de Dickson. As décadas de 1960 e 1970 foram marcadas pela investigação industrial, desenvolvimento e comercialização de novos polímeros quer como plásticos ou fibras.⁸³

A síntese industrial típica de um poliéster é feita por duas vias: (a) transesterificação de um diéster dimetílico com um diol para formar um diéster intermediário e oligómeros, seguida da policondensação para formar o polímero; ou (b) esterificação directa do diácido com o diol, seguida da policondensação. O PET é produzido a partir do etilenoglicol (EG) e do ácido tereftálico ou do tereftalato de dimetilo. A sua polimerização ocorre em duas etapas: reacção de esterificação/transesterificação e reacção de politransesterificação.⁸⁴

1.3.1 Métodos de policondensação

A preparação de polímeros por etapas pode ser feita por policondensação em massa, policondensação em solução, policondensação interfacial, polimerização em emulsão e por polimerização no estado sólido.⁸⁵

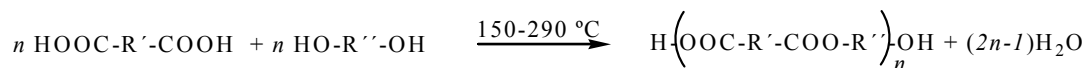
A polimerização em massa é o processo mais simples dado que envolve apenas os reagentes e o catalisador (quando requerido) e o controle de variáveis como a temperatura e a pressão moldam a extensão das propriedades do produto final. A separação do produto é simples e o potencial de contaminações é muito reduzido. Esta técnica é particularmente adequada para a polimerização por etapas, tendo em conta que a formação de polímeros com elevado peso molecular ocorre apenas nos estágios muito próximos do final da reacção com elevadas taxas de conversão, sendo que a viscosidade é baixa durante a maior parte do decurso da polimerização e a agitação do meio não é dificultada.^{85,86}

A polimerização em solução ocorre na presença de um solvente inerte que permite controlar a velocidade de reacção através do efeito da concentração dos reagentes. Neste processo o polímero formado pode ser solúvel no solvente usado ou então a solução contém apenas os monómeros. O solvente pode agir também como um meio de transferência ou de retenção de calor o que ajuda a controlar de forma mais eficaz a temperatura e consequentemente a velocidade da reacção.⁸⁷

Na polimerização interfacial, a formação do polímero dá-se na interface de duas fases líquidas imiscíveis cada uma contendo um dos monómeros. O princípio básico é baseado nas reacções de Schotten-Baumann dos cloretos de ácido e mecanisticamente baseada na difusão dos monómeros que reagem apenas com os grupos finais da cadeia macromolecular formada, permitindo assim alcançar pesos moleculares elevados. São reacções efectuadas a baixas temperaturas (0-50 °C), o que pode constituir uma vantagem para síntese de polímeros que poderão ser instáveis a temperaturas elevadas.⁸⁵

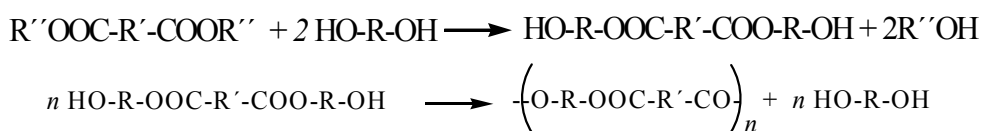
Os poliésteres podem ser preparados por qualquer destes métodos, dependendo a sua aplicabilidade da natureza dos monómeros envolvidos.

A poliesterificação directa é uma reacção lenta a temperaturas baixas e por isso é normalmente conduzida por polimerização em massa a temperaturas elevadas (150-290°C), o que também favorece a remoção de água formada, segundo a seguinte reacção:



Geralmente é ainda aplicado vácuo para remover a água e favorecer o deslocamento da reacção no sentido directo, o de formação do poliéster de elevada massa molecular. Esta estratégia é particularmente eficaz para a síntese de poliésteres alifáticos, insaturados e aromático-alifático, sendo mais indicada para monómeros que envolvam ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos com álcoois alifáticos primários ou secundários. Este processo envolve normalmente o uso de catalisadores como sais e óxidos metálicos, como o acetato de zinco e trióxido de antimónio e compostos organometálicos, nomeadamente alcóxidos de titânio e zircónio.^{82,85-87}

A politransesterificação, tipicamente envolvendo o uso de um diéster dimetilico, é frequentemente usada como alternativa mais vantajosa ao processo acima descrito, pois a reacção é mais rápida, a obtenção do monómero com elevada pureza é normalmente mais simples e apresenta melhores características de solubilidade. A velocidade desta reacção é aumentada pelo uso de um excesso de diol e a remoção dos sub-produtos pode ser assegurada pela temperatura elevada:



O método mais simples para este tipo de reacção é a polimerização em massa, colocando os monómeros e o catalisador de poliesterificação, com agitação numa atmosfera inerte a temperaturas de 150 a 200°C até ebulição do álcool mais pequeno estar completa. De seguida o aumento gradual da temperatura e a pressão reduzida para eliminar o diol resultante e prolongar a polimerização.^{82,85-87}

A policondensação de dióis e cloretos de diácido é afectada quer pelo aquecimento directo dos componentes em atmosfera de azoto ou por uma variação na reacção de Schotten-Baumann usando um catalisador dissolvido num solvente inerte. No entanto se o ácido

clorídico produzido não for removido e a temperatura da reacção não for mantida baixa, pode ocorrer a formação de haletos de alquilo e éteres de dialquilo. Por exemplo, a reacção entre cloretos de ácido e bisfenóis em solução é bastante favorável, desde que adequadamente controlados os factores como o solvente, a atmosfera inerte e a remoção eficaz do ácido clorídico formado.^{82,85-87}

Estes métodos de síntese permitem a produção de poliésteres com uma grande diversidade estrutural e consequentemente de propriedades.

1.3.2 Estrutura/propriedades

As propriedades físicas de um material polimérico são influenciadas pela sua estrutura, nomeadamente pela estrutura das unidades monoméricas, pelos tamanhos das macromoléculas e pela natureza das forças intra- e inter- moleculares, pela simetria e/ou uniformidade das estruturas moleculares e pelos arranjos das macromoléculas nos domínios cristalinos e amorfos, influenciando temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea, solubilidades e características mecânicas.^{82,86}

A natureza (aromática ou alifática) dos grupos bifuncionais contendo R' e R'' (considerar as equações acima apresentadas) nas cadeias de poliésteres lineares, exercem uma influência forte nas suas propriedades definindo quatro classes maioritárias.^{82,86}

(1) Poliésteres alifáticos são polímeros semi-cristalinos ou fluídos viscosos com temperatura de fusão baixa (40-80°C) e apresentam baixas propriedades mecânicas. As excepções são os poli(α -hidroxiácidos) e os poli(β -hidroxiácidos).

(2) Poliésteres aromáticos-alifáticos, seja R' ou R'' aromático, são geralmente materiais semicristalinos com temperatura de fusão elevada (150-270°C) que têm aplicações como termoplásticos, filmes ou fibras.

(3) Poliésteres totalmente aromáticos (R' e R'' aromáticos), exibem frequentemente propriedades de cristais líquidos e são polímeros amorfos de elevada Tg ou polímeros semi-cristalinos com temperatura de fusão muito elevada. Estes materiais são difíceis de processar devido a problemas de solubilidade e/ou de degradação associada à fusão.

(4) Poliésteres em que R'' do diol seja um macromonómero do tipo poliéter, são elastômeros termoplásticos e apresentam propriedades morfológicas bifásicas e tipo borracha.

A temperatura de fusão, T_f , é uma transição termodinâmica de primeira ordem, pelo que pode fornecer, indirectamente, informação útil acerca de propriedades gerais dos polímeros, por exemplo polímeros com fusão elevada geralmente apresentam elevados módulos de elasticidade e resistência à tracção, elevada resistência térmica, baixa tensão de ruptura e baixa solubilidade em solventes comuns. No entanto há que ter em conta que a T_f de polímeros semi-cristalinos pode ser influenciada também por outros factores como o grau de cristalinidade e massa molar.^{82,86}

A temperatura de transição vítrea, T_g , reflecte a aparição da mobilidade segmental na fase amorfa e segue um padrão semelhante ao observado para a T_f . O aumento de rigidez na cadeia leva ao aumento da T_g e T_f , para o caso de poliésteres semicristalinos a T_g pode ser próxima de $0.6T_f$ a $0.65T_f$ (relação para T em K). Os poliésteres alifáticos amorfos têm usualmente valores baixos de T_g (flexibilidade segmental associada com as sequências de CH_2), enquanto que os poliésteres aromáticos amorfos apresentam valores altos (rigidez associada com os grupos fenilo).^{82,86}

2 OBJECTIVOS

Este trabalho pretende de uma forma geral apresentar um contributo de valorização do AFD através do desenvolvimento de novos poliésteres.^{77,78} Motivado também pela recente publicação de diversas contribuições para a preparação mais eficiente de HMF que poderá constituir uma nova e mais favorável perspectiva para a produção industrial de AFD.

Assim o objectivo central é o desenvolvimento de novos poliésteres a partir de origens de um diácido de origem renovável, com diferentes dióis e comparar as suas propriedades com os análogos derivados da petroquímica. Detalhadamente os objectivos envolvem:

- A síntese e caracterização de monómeros derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico;
- A síntese de poliésteres a partir dos derivados anteriores e diversos dióis, nomeadamente o etilenoglicol [EG], o 1,4-di-(hidroximetil) benzeno [DHMB], a hidroquinona [HQ] e o isosorbido [DAS] (de derivado origem renovável), envolvendo métodos de polimerização convencionais;
- Caracterizar detalhadamente os novos materiais a nível de estrutura e propriedades térmicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho experimental envolveu a caracterização de reagentes e materiais de partida, a síntese e caracterização de monómeros derivados do AFD para a posterior preparação e caracterização de poliésteres seus derivados.

A caracterização dos reagentes de partida comerciais foi feita com o recurso às técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de ^1H) e de carbono 13 (RMN de ^{13}C) e de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) que permitiram a confirmação da sua estrutura e da sua pureza.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MONÓMEROS

Nos pontos seguintes são descritos os processos de preparação e respectiva caracterização do AFD e seus derivados usados na síntese de novos poliésteres descritos nesta tese.

3.1.1 *Caracterização do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD)*

O AFD (Fig. 3.1) usado neste trabalho é parte de uma amostra não comercial. O método de purificação mais simples é a recristalização a partir de uma solução aquosa, cujo rendimento ronda os 90% e conduz a um produto sob a forma de finas agulhas brancas. Tendo sido recebido após purificação por esta técnica e usado como tal.³⁵

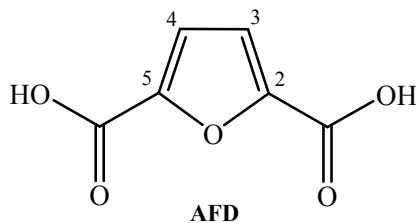


Fig. 3.1 – Estrutura do AFD.

O produto recebido foi caracterizado por FITR, RMN (^1H e ^{13}C) e por DSC como a seguir se descreve.

A Fig. 3.2 apresenta o espectro de infravermelho do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD). Destaca-se a banda a 1678 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento do grupo carbonilo do ácido. Esta banda surge a um número de onda inferior ao esperado ($\sim 1760\text{ cm}^{-1}$) devido a efeitos de conjugação do grupo carbonilo com as duplas do anel furânico.⁸⁸

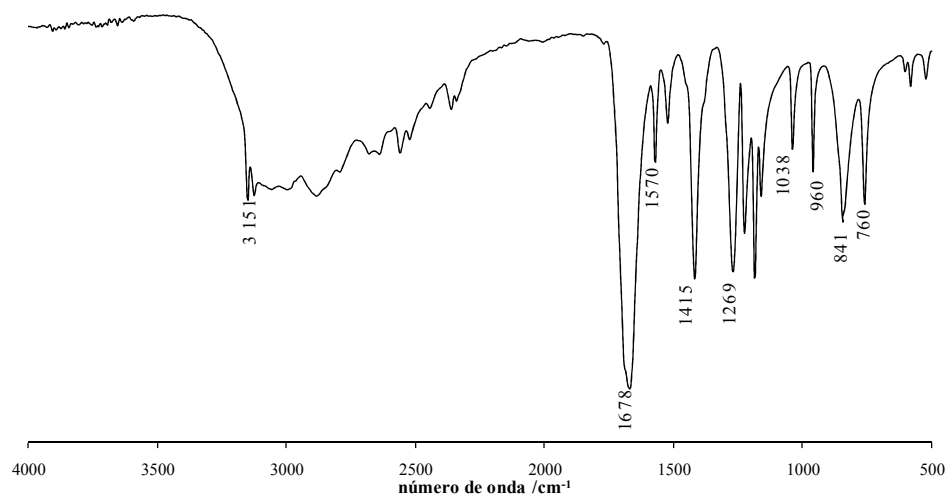


Fig. 3.2 - Espectro de FTIR do AFD.

As restantes bandas de infravermelho características do AFD, assim como o tipo de vibração encontram-se atribuídas na Tabela 3.1, estando os valores de acordo com os dados da literatura.⁸⁸

Tabela 3.1 – Atribuição de vibrações do espectro de FTIR do AFD.

FTIR-ATR:	AFD
	ν (cm ⁻¹)
Ác. Carboxílico (elongação da ligação O-H)	3000 – 2357
Ác. Carboxílico (C=O)	1678
Anel Furânico (C=C)	1570 e 1523
Ác. Carboxílico (flexão C-O-H)	1415
Ác. Carboxílico (elongação da ligação C-O)	1269
“respiração” anel furânico	1038
Anel Furânico (flexão da ligação C-H e do anel furânico)	960, 841 e 760

O espectro de RMN de ¹H do AFD representado na Fig. 3.3 mostra apenas um sinal na forma de singuleto a δ 7.3 ppm atribuído aos prótons H3 e H4 do anel furânico. A desvios superiores a 10 ppm onde poderiam surgir sinais correspondentes a prótons lábeis em pontes de hidrogénio atribuídas aos grupos carboxílicos, não se verificam quaisquer sinais.

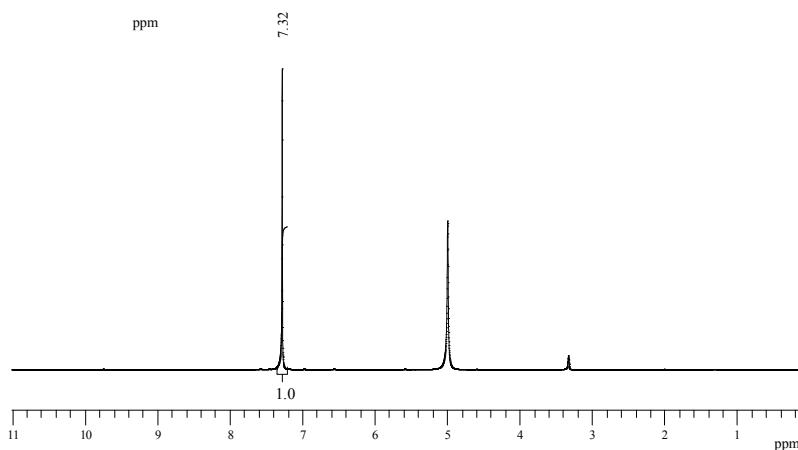


Fig. 3.3 – Espectro de RMN de ¹H do AFD.

No espectro de RMN de ^{13}C do AFD (Fig. 3.4) observam-se ressonâncias correspondentes respectivamente dos carbonos dos grupos carbonilo a δ 160.9 ppm, aos carbonos C2/C5 e C3/C4 do anel furânico a δ 148.8 e 119.5 ppm respectivamente.

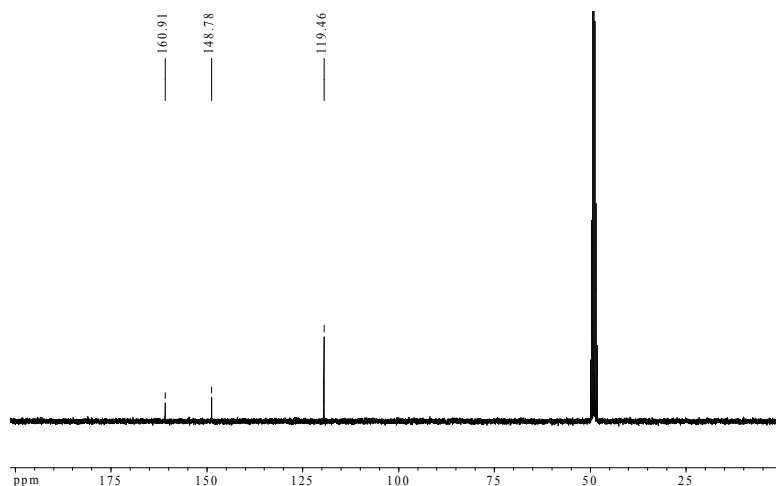


Fig. 3.4 – Espectro de RMN de ^{13}C do AFD.

A temperatura de fusão do AFD determinada por DSC é de 334 °C que se situa entre os valores existentes na escassa bibliografia, isto é de 320°C⁵⁷ e 342°C.⁸⁹

3.1.2 Síntese Monómeros Derivados do AFD

Foram usados dois métodos diferentes de preparação de monómeros a partir do AFD, entre os quais, a síntese de derivados dicloreto pelo método do cloreto de tionilo e a síntese de diésteres quer por esterificação de Fischer, quer usando o dicloreto de ácido como intermediário, como se apresentam detalhadamente a seguir.

3.1.2.1 Síntese de dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo (CIFD)

Este monómero foi preparado por reacção do AFD com excesso de cloreto de tionilo (SOCl_2), na presença de *N,N*-dimetilformamida (DMF) sob refluxo (Fig. 3.5). O cloreto de

2,5-furanodicarbonilo (CIFD) foi obtido na sua forma pura por sucessivas sublimações apresentando um aspecto de pó branco cristalino, com um rendimento de 78%.

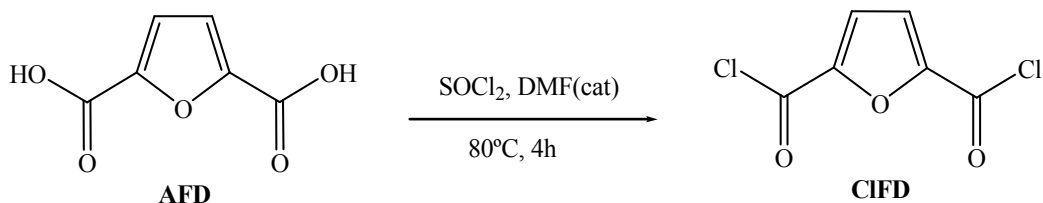


Fig. 3.5 - Síntese de dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo (CIFD).

3.1.2.2 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (FDMe)

A síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo (FDMe) foi testada seguindo duas estratégias distintas de esterificação do AFD com metanol.

A primeira estratégia (A) estudada consistiu na síntese do FDMe com a preparação intermédia do dicloreto de ácido, seguida da esterificação com metanol em excesso (Fig. 3.6).

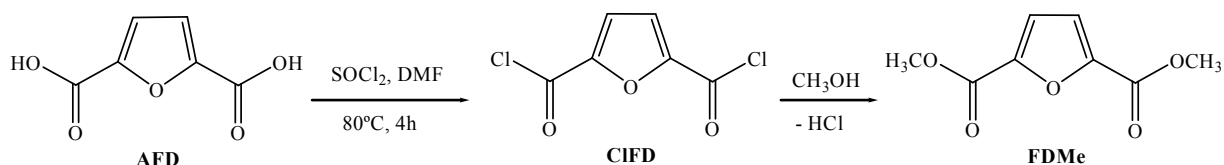


Fig. 3.6 - Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo, FDMe, segundo a estratégia A.

A segunda estratégia (B) consiste na reacção de esterificação de Fischer do AFD, em apenas um passo, utilizando um excesso de metanol na presença de ácido clorídrico (Fig. 3.7).

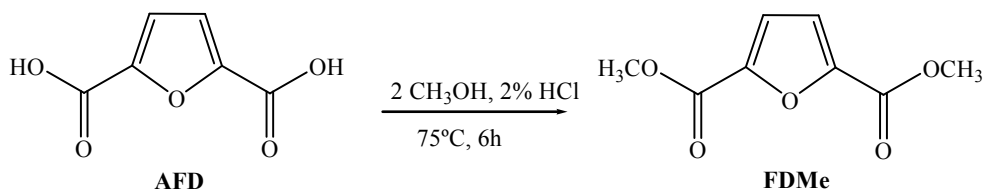


Fig. 3.7 - Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo, FDMe, segundo a estratégia B.

As duas estratégias permitiram obter o FDMe com rendimentos consideravelmente diferentes, nomeadamente de 11% na estratégia A e de 56% na estratégia B. O baixo rendimento obtido em A, quando comparado com o rendimento obtido na síntese do ClFD dever-se-á certamente ao facto de este intermediário não ter sido purificado. Essa abordagem não foi no entanto considerada uma vez que a segunda estratégia envolve apenas um passo e é de execução mais simples. Tendo em consideração estes resultados, a esterificação de Fischer é a mais favorável para a preparação de monómeros do tipo diéster tendo-se optado por esta via para a síntese de vários monómeros deste tipo.

3.1.2.3 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo) (FDEtOH)

O 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo), FDEtOH, foi preparado via esterificação de Fischer do AFD com um excesso de etilenoglicol (EG), na presença de HCl, Fig. 3.8. Após neutralização da mistura reaccional, o excesso de EG foi eliminado por alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ bar) e posteriormente purificada por dissolução em acetona, tendo-se obtido um produto líquido viscoso de cor amarelo claro com um rendimento aproximado de 98%.

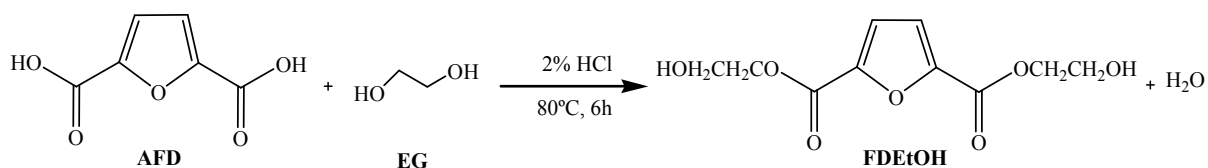


Fig. 3.8 - Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo), FDEtOH.

3.1.3 Caracterização dos Monómeros Derivados do AFD

A caracterização estrutural dos monómeros foi feita com o recurso às técnicas de FTIR-ATR e RMN de ^1H e ^{13}C . Os diversos monómeros apresentam características estruturais e espectroscópicas semelhantes entre si e por consequência a sua caracterização é discutida conjuntamente.

A interpretação dos espectros de FTIR dos monómeros baseou-se na bibliografia,^{88,90} assim como em dados publicados^{58,67} para compostos com estrutura semelhante (especificamente monómeros furânicos dissubstituídos em 2,5).

Tabela 3.2 - Atribuição de vibrações dos espectros de FTIR para os diversos monómeros.

FTIR-ATR:	AFD	CIFD	FDMe	FDEtOH
	ν (cm^{-1})			
OH	3000 – 2357	-	-	3340
=CH (furano)	-	3142; 3110	3171; 3142	-
C-H (metilo/metileno)	-	-	2975	2951; 2885
C=O	1678	1737	1712	1716
C-O (éster)	1269	1195	1292	1272

Na Tabela 3.2 encontram-se atribuídas as principais bandas de FTIR para cada monómero sintetizado, e a Fig. 3.9 apresenta os espectros de FTIR característicos do AFD e do FDEtOH.

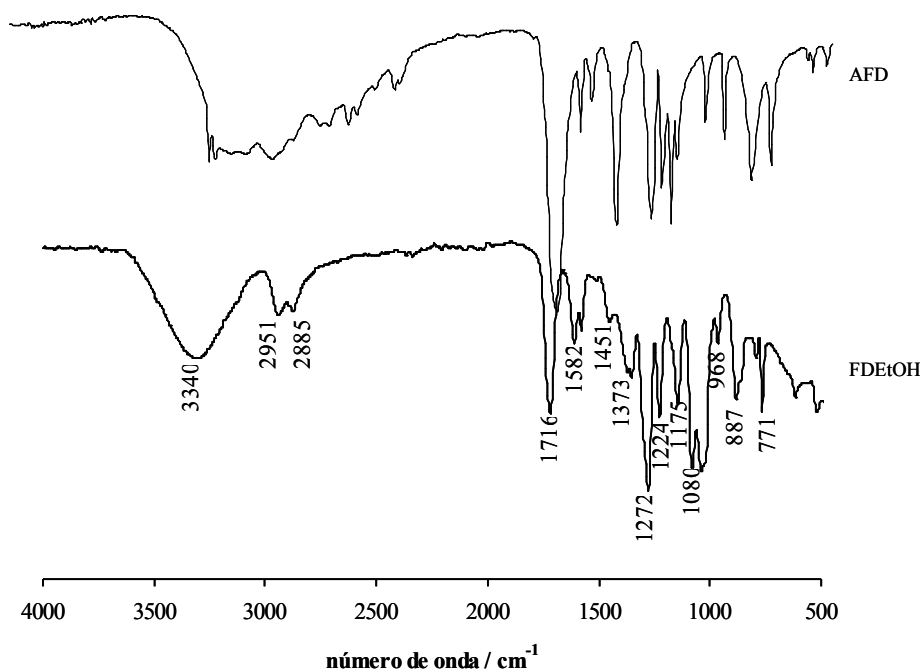


Fig. 3.9 - Espectros de FTIR de AFD e 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo), FDEtOH

Por comparação das principais diferenças nas bandas do AFD e dos compostos sintetizados permite a confirmação de sua formação, nomeadamente:

- _ o desaparecimento da banda que corresponde à elongação dos grupos OH a 3000-2357 cm⁻¹ do AFD no caso do ClFD e FDMe e a maior definição das bandas resultantes da elongação da ligação =CH do anel furano (a 3142, 3171 e 3110 cm⁻¹);
- _ no caso do FDEtOH, o aparecimento de uma banda bem definida relativa aos grupos OH a 3340 cm⁻¹ devida à presença dos grupos hidroxietilo;
- _ o deslocamento para números de onda superiores (de 1678 cm⁻¹ para 1736 e 1712 cm⁻¹) da banda característica do grupo carbonilo, correspondente à conversão do grupo carboxílico em cloreto de acilo ou éster;
- _ a definição de novas bandas atribuídas a grupos introduzidos, como a vibração da ligação C-H (a 2975, 2951 e 2885 cm⁻¹) correspondentes aos grupos metilo (FDMe) ou aos grupos CH₂ (FDEtOH).

Finalmente, os espectros de FTIR destes derivados, apresentam como bandas comuns que são características do anel furânico 2,5-disubstituído, nomeadamente as vibrações das ligações C=C, da “respiração” do anel e as flexões fora de plano do anel e da ligação C-H, respectivamente na gama de números de onda, 1570 e 1523, 1038, e 960, 841, 760 cm^{-1} .

Uma particularidade relativa ao espectro do ClFD (Fig. 3.10) é o ombro que surge a 1682 cm^{-1} que resulta da ressonância de Fermi entre a banda do C=O e o “sobretom” da banda que surge a 824 cm^{-1} bastante comum em alguns espectros de cloretos de acilo aromáticos.⁸⁸

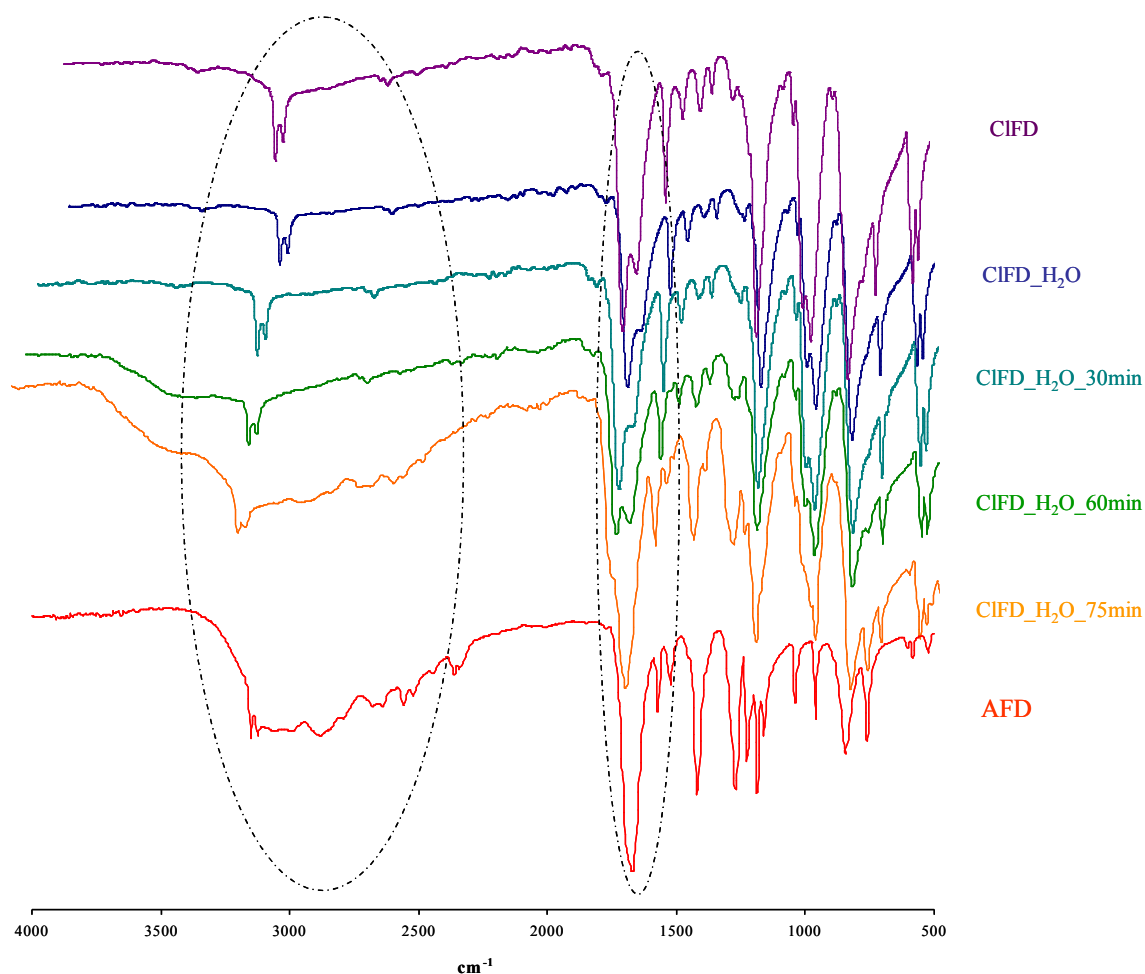


Fig. 3.10 – Estudo da estabilidade face à hidrólise do ClFD por FTIR.

Ainda relativamente ao ClFD, foi avaliada por FTIR (Fig. 3.10) a sua reatividade face à hidrólise, verificando-se que sensibilidade à hidrólise do ClFD é reduzida comparativamente com cloretos de acilo em geral que por norma reagem rapidamente com água à temperatura ambiente.⁹¹

A análise dos espectros de FTIR da Fig. 3.10 verifica-se que o C1DF apresenta relativa estabilidade face à presença de água até os 30 min, pois mantém as bandas de FTIR características. Após este tempo observa-se o aparecimento de bandas características do diácido correspondente.

A estabilidade do dicloreto face à hidrólise pode ser atribuída a que de certa forma o anel furânico contribui para uma maior estabilização dos grupos carbonilo ou ainda pelo facto de o C1DF ser sólido não permitindo um contacto eficiente com os grupos carbonilo. Este é um aspecto especialmente interessante no ponto de vista da sua manipulação.

Nas Tabela 3.3 e Tabela 3.4 encontram-se as atribuições dos sinais de ressonância de RMN de ^1H e de ^{13}C , respectivamente para cada um dos monómeros, (AFD, C1DF, FDMe, FDEtOH). Estas atribuições foram efectuadas com recurso à bibliografia⁸⁸ e à interpretação dos desvios químicos induzidos nas ressonâncias dos carbonos do anel furânico pelos substituintes para cada derivado. A Fig. 3.11 apresenta o espectro de RMN de ^1H do FDMe, representativo deste grupo de compostos.

Tabela 3.3 – Atribuição de valores dos desvios químicos (δ , ppm, a partir do TMS) de RMN ^1H , multiplicidade (m) e número de prótons (nH), para os diversos monómeros.

^1H	AFD (CD_3OD)	C1DF (CDCl_3)	FDMe (CDCl_3)	FDEtOH (CD_3COCD_3)
	δ (ppm); m; nH			
H3/H4	7.3;s; 2H	7.5; s; 2H	7.2; s; 2H	7.4; s; 2H
<u>CH</u>₃	-	-	3.9; s; 6H	-
COO<u>CH</u>₂	-	-	-	4.4; t; 4H
<u>CH</u>₂OH	-	-	-	3,9; t; 4H

No espectro de RMN de ^1H as ressonâncias comuns a todos os monómeros são as devidas aos prótons H3 e H4 do anel furânico, situando-se entre δ 7.2 e 7.5ppm, na forma de singuleto. Esta variação de desvios químicos é essencialmente devida ao efeito induzido pelos substituintes em 2,5 sobre as posições 3,4.

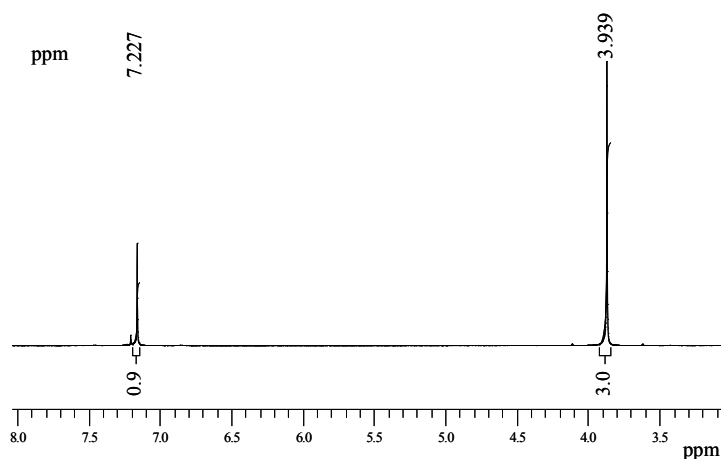


Fig. 3.11 - Espectro de RMN de ^1H do 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo, FDMe.

As ressonâncias dos prótons dos grupos metilo do FDMe (Fig. 3.11) surgem como um singuleto a um δ de 3.9 ppm. A ressonância dos prótons metileno COO-CH_2 do FDEtOH, situam-se a 4.38 ppm sob a forma de tripleto e corresponde a quatro prótons e a ressonância dos prótons metileno do grupo $-\text{CH}_2\text{-O}$, surge como um tripleto a δ 3.86 ppm (Fig. 3.12).

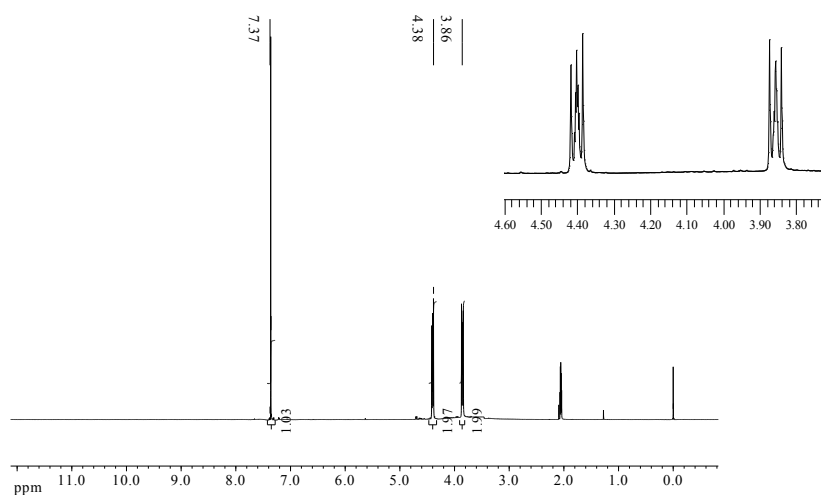


Fig. 3.12 - Espectro de RMN de ^1H do 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo) em acetona d_6 e expansão da zona alifática, (FDEtOH).

Tabela 3.4 - Atribuição de valores dos desvios químicos (δ , ppm, a partir do TMS) de RMN ^{13}C , para os diversos monômeros.

^{13}C	AFD (CD_3OD)	CIFD (CDCl_3)	FDMe (CDCl_3)	FDEtOH (CD_3COCD_3)
	δ (ppm)			
C2/C5	148.8	149.3	146.6	147.7
C3/C4	119.5	123.2	118.4	119.7
C=O	160.9	155.9	158.4	158.7
COO<u>C</u>H₃	-	-	52.4	-
COO<u>C</u>H₂-	-	-	-	67.6
-<u>C</u>H₂OH	-	-	-	60.6

Relativamente aos espectros RMN ^{13}C as atribuições das respectivas ressonâncias encontram-se sumariadas na Tabela 3.4. As ressonâncias comuns características dos carbonos dos vários monômeros sintetizados e do AFD correspondem aos carbonos do anel furânico e aos grupos carbonilos, veja-se como exemplo o espectro do CIFD na Fig. 3.13:

_ Os sinais correspondentes aos carbonos carbonílicos surgem a desvios entre δ 161 e 156 ppm, conforme o esperado para os carbonilos de derivados de ácidos ligados ao anel furânico;

_ As ressonâncias dos carbonos do anel furânico situam-se a δ 149-147 ppm para C2/C5 e a δ 123-118 ppm para C3/C4 conforme esperado para os carbonos de um anel furânico di-substituído.

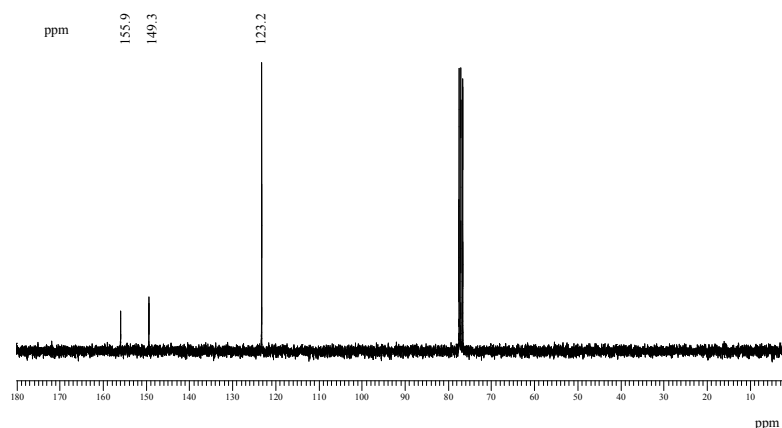


Fig. 3.13 - Espectro de RMN de ^{13}C do dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo (ClFD).

Nos espectros de RMN de ^{13}C do FDMe e do FDEtOH, para além das ressonâncias acima observam-se ainda ressonâncias atribuídas aos substituintes:

- _ Uma ressonância a δ 52.4 ppm do carbono do grupo COOCH_3 para o FDMe como esperado para ésteres metílicos;
- _ As ressonâncias dos carbonos da cadeia alifática do FDEtOH surgem a δ 67.6 e 60.6 ppm atribuídas respectivamente aos carbonos COOCH_2 - e $-\text{CH}_2\text{OH}$.

As temperaturas de fusão (T_f) dos monómeros sólidos à temperatura ambiente foram medidas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Tabela 3.5 – Temperatura de fusão dos diversos monómeros.

DSC	AFD	ClFD	FDMe	FDEtOH
Tf (°C)	334	79	110	Líquido à Tamb.

As T_f do ácido 2,5-furanodicarboxílico e seus derivados sintetizados encontram-se sumariadas na Tabela 3.5. As T_f do AFD é muito superior à dos derivados, o que poderá ser devido à sua forte energia coesiva, associada à ocorrência de pontes de hidrogénio intermoleculares e à facilidade da organização cristalina.⁹² Este tipo de interações não se

verificam no caso do ClDF nem do FDMe pelo que apresentam um valor mais baixo. Enquanto ao FDEtOH, a presença de dois substituintes que possuem uma grande flexibilidade responsável de uma evidente dificuldade de associação intermolecular ordenada, o que conduz a que este composto seja líquido à temperatura ambiente.

3.2 SÍNTESE DE POLÍMEROS

Os polímeros preparados neste trabalho são poliésteres lineares e resultam de reacções de polimerização por etapas, as quais envolvem a eliminação de um produto de condensação em cada passo. Os métodos de síntese usados foram a politransesterificação, a policondensação em solução a baixa temperatura e a polimerização interfacial, como se discute nos pontos seguintes.

3.2.1 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF)

Neste trabalho sintetizou-se o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), por duas rotas numa das quais seguindo uma abordagem análoga à usada na produção do PET.

A polimerização em massa do PEF catalisada por Sb_2O_3 ocorreu num sistema de alto vácuo sob agitação magnética, com um aumento gradual da temperatura de 70 a 220 °C e durante cinco horas (Fig. 3.14). O EG libertado durante a policondensação foi recolhido continuamente numa “trap” arrefecida à temperatura do azoto líquido.

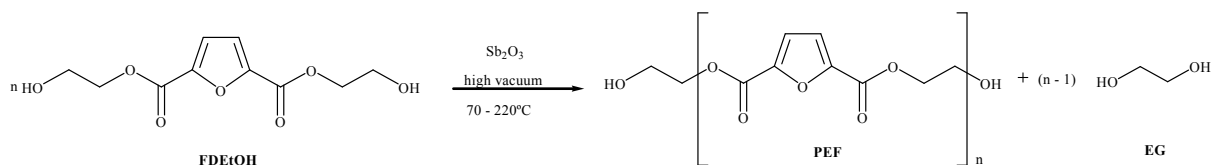


Fig. 3.14 – Síntese do poli (2,5-furanodicarboxilato de etilo), PEF, por polimerização em massa

O produto da reacção (PEF) dos inúmeros potenciais solventes testados, apenas se dissolve em ácido trifluoroacético (TFA), em 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFP), e em 1,1,2,2-tetracloreto a temperaturas superiores a 80 °C.

Foi ainda testada a síntese do PEF através da policondensação em solução a baixa temperatura do ClFD com etilenoglicol (Fig. 3.15), usando TCE como solvente na presença de piridina e em atmosfera inerte. O meio reaccional foi mantido sob agitação magnética com uma temperatura inicial de 0 °C atingindo a temperatura ambiente. A reacção foi terminada quando a viscosidade do meio aumentou consideravelmente.

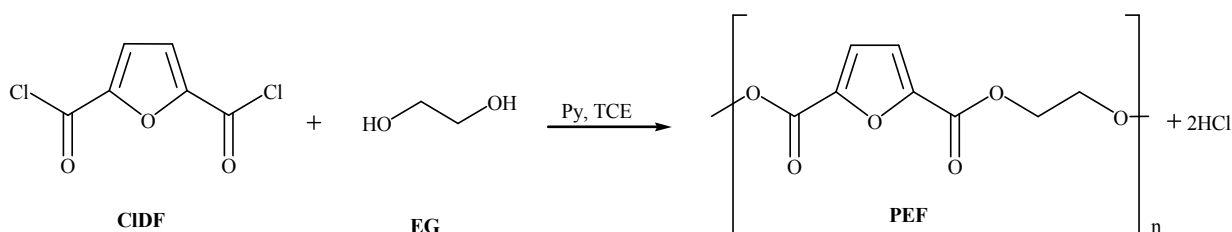


Fig. 3.15 – Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PEF, por polimerização em solução.

3.2.1.1 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno)(PHMBF)

O uso de dióis aromáticos permite a obtenção de poliésteres com propriedades diferentes das que se obtêm com o uso de dióis alifáticos visando portanto aplicações diferentes.⁸⁵ Neste trabalho, o monómero aromático testado foi o 1,4-di(hidroximetil) benzeno e a rota de síntese abordada para a preparação do respectivo poliéster foi a policondensação em solução a baixa temperatura, Fig. 3.16.

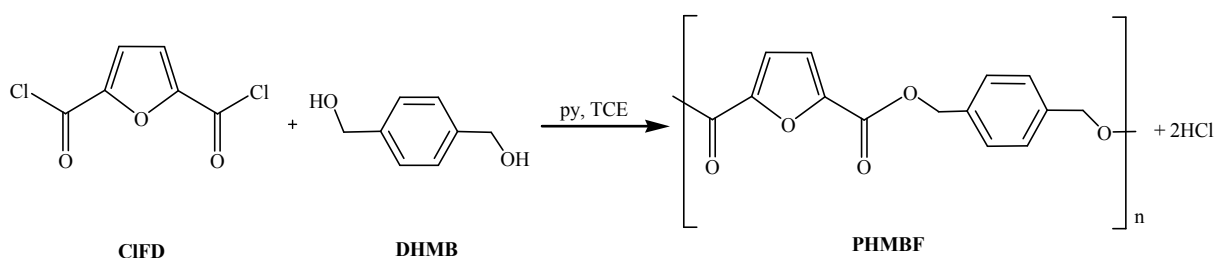


Fig. 3.16 - Síntese do PHMBF a partir do ClFD e do DHMB.

O poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno) (PHMBF) foi sintetizado por reacção entre o ClFD e o DHMB em TCE como solvente, usando como base, tal como

descrito para o PEF. A reacção foi terminada quando a viscosidade do meio impedindo a agitação magnética. O produto obtido foi dissolvido em HFP e isolado por reprecipitação em MeOH. O rendimento total de isolamento foi de 75%.

3.2.1.2 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno) (PHQF)

Os poliésteres totalmente aromáticos, como por exemplo os produzidos a partir do ácido tereftálico (AT) e a hidroquinona (HQ), apresentam excelentes propriedades mecânicas e térmicas e boa resistência química.⁸⁶ Neste trabalho foi preparado um poliéster furânico-aromático a partir do ClFD e da HQ (Fig. 3.17).

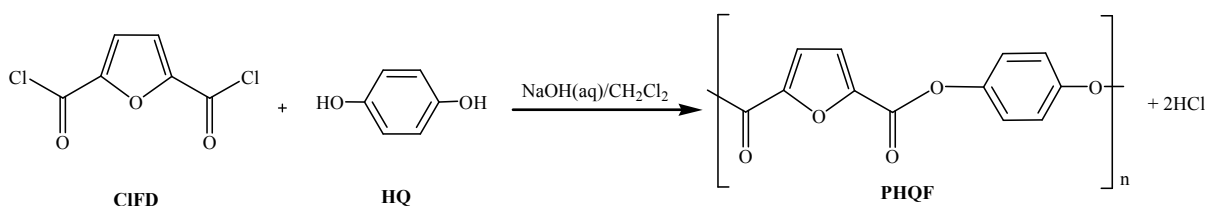


Fig. 3.17 - Síntese do PHQF a partir do ClFD e HQ.

A síntese foi feita por polimerização interfacial usando brometo de tetrabutílamónio como agente de transferência de fase, num sistema de solventes DCM/H₂O, à temperatura ambiente e com agitação vigorosa. Na fase aquosa a pH alcalino (NaOH) foram dissolvidos o catalisador e a HQ e a na fase orgânica o ClFD dissolvido em DCM. Na interface formaram-se de imediato partículas sólidas. A reacção foi terminada quando não se verificava mais precipitação de polímero. Após neutralização da fase aquosa, separação por filtração e lavagem com diversos solventes foi obtido um sólido cristalino de cor castanho claro com um rendimento de 77%.

Foram testados diversos solventes para o PHQF quer à temperatura ambiente, quer com aquecimento e apenas o *m*-cresol dissolve o polímero, notando-se inicialmente um intumescimento e depois a dissolução lenta à temperatura ambiente.

3.2.1.3 Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo) (PDASF)

Os 1,4:3,6-didesidrodhexitóis são derivados di-hidroxilados obtidos directamente da D-glucose e D-manose considerados como materiais promissores para a síntese de polímeros. Nas últimas décadas têm sido usados para a preparação de polímeros alifáticos ou aromáticos e também na incorporação em policondensados já existentes como no caso do PET e do poli(butileno tereftalato), PBT de forma a aumentar a sua Tg e estabilidade térmica.^{23,63,93-97}

O didesidrosorbitol (DAS) vulgarmente designado por isosorbido é o mais comum destes derivados, e é um diol quiral, termicamente estável e tem a capacidade de aumentar consideravelmente a Tg dos polímeros comparativamente com a maior parte dos dióis alifáticos.⁹⁶ O facto de os dois grupos hidroxilo do DAS não serem equivalentes pode afectar a cinética relativa das suas reacções. No nosso contexto, este aspecto estereo não afecta o desenvolvimento da policondensação porque a reacção é levada até ao final.

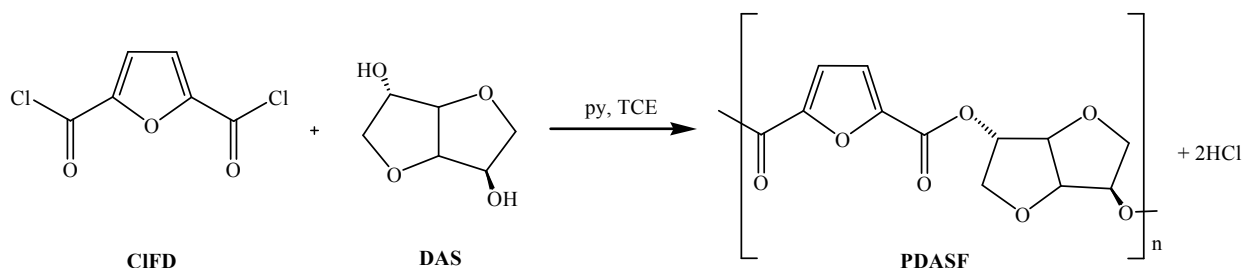


Fig. 3.18 - Síntese do PDASF a partir do ClFD e DAS.

Neste trabalho foi sintetizado um poliéster totalmente derivado de fontes renováveis, o PDASF, a partir do ClFD e o DAS de forma similar ao descrito por Storbeck.⁶³ A reacção de policondensação ocorreu em solução a baixa temperatura, em TCE usando piridina, Fig. 3.18. O produto obtido foi isolado por precipitação em metanol, após dissolução em TCE, sob a forma de um produto branco com rendimento de 84%.

3.2.2 Caracterização dos poliésteres

A caracterização estrutural dos polímeros preparados foi feita com o recurso às técnicas de FTIR-ATR, RMN de ^1H e ^{13}C e também por RMN de ^{13}C de estado sólido CP/MAS (hpdec) assim como a determinação do seu peso molecular por análise de grupos terminais por derivatização com um reagente perfluorado e análise elementar. As propriedades térmicas foram avaliadas por TGA e DSC.

3.2.2.1 Caracterização estrutural

A interpretação dos espectros de FTIR e de RMN e as atribuições a seguir apresentados foram estabelecidas com base na bibliografia.^{88,90}

3.2.2.1.1 Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF)

Como referido no tópico da síntese deste polímero foram usadas duas abordagens diferentes. A análise espectroscópica das duas amostras de PEF mostra que os dois materiais obtidos são semelhantes.

O espectro típico de FTIR do PEF mostra as bandas características dos anéis furânicos 2,5-disubstituídos (3123 , 1578 , 1015 , 960 , 834 e 731 cm^{-1}) assim como as bandas do grupo carbonilo do éster e elongação C-O (a 1716 e 1264 cm^{-1}). Por comparação do seu espectro com o dos seus precursores ClDF e FDEtOH (Fig. 3.19), verifica-se uma deslocação para números de onda inferiores da banda do grupo carbonilo e o aparecimento das bandas características de grupos metileno (a 2972 cm^{-1}). De forma análoga, observa-se o desaparecimento da banda característica de grupos OH no espectro do PEF, sugere que o polímero pretendido foi obtido com pesos moleculares elevados.

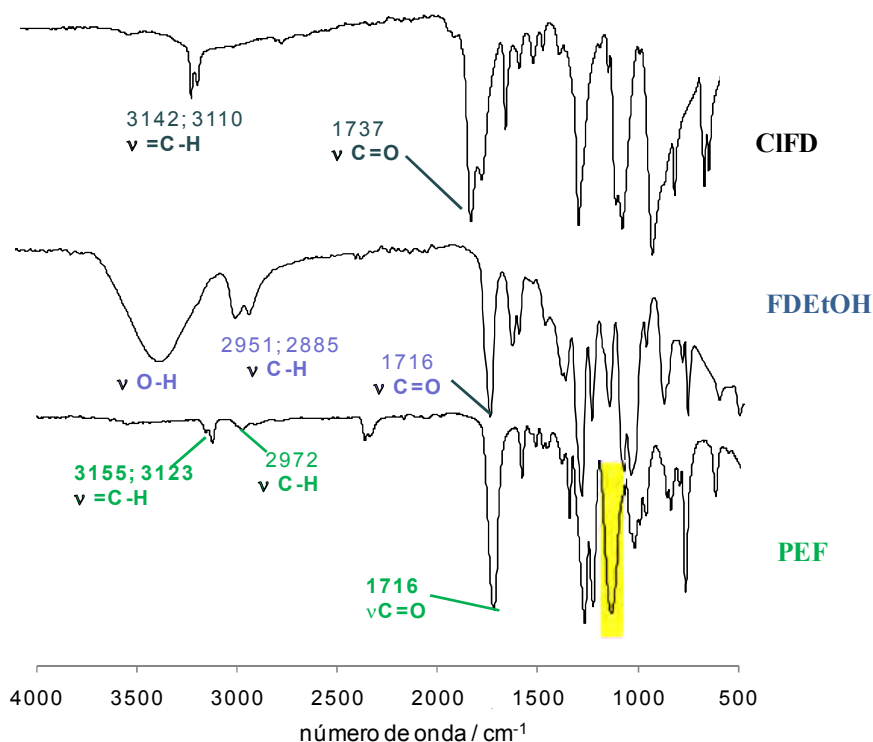


Fig. 3.19 – Comparação dos espectros de FTIR do PEF e dos monómeros de partida, CIFD e FDEtOH.

No espectro de FTIR do PEF surge ainda uma banda muito intensa situada aproximadamente a 1132 cm^{-1} (destacada na Fig. 3.19), que segundo a literatura,⁹⁰ é característica da vibração assimétrica ν_{COC} de éteres, que poderá ser devido à formação de uma ligação éter entre grupos terminais OH. Esta hipótese foi também corroborada com base no espectro de RMN de ^1H conforme discutido abaixo. Este tipo de defeitos podem ser devidos a reacções secundárias, como já foi verificado para poliésteres sintéticos como o PET, resultando da condensação entre dois grupos álcool terminais de duas cadeias. Estas reacções interferem directamente com a polimerização pela alteração da razão estequiométrica dos grupos funcionais.⁸²

O espectro de RMN ^1H (Fig. 3.20) mostra os picos de ressonância dos prótons furânicos H3/H4 e os quatro prótons metilénicos, surgem no espectro de forma bem definida a δ 7.4 e 4.8 ppm, respectivamente, com uma razão de integração de 1:2. Surgem também a δ 4.5 e 3.9 ppm, dois sinais de ressonância adicionais correspondentes a prótons CH_2 que sugerem uma condensação do tipo $(-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-)$.

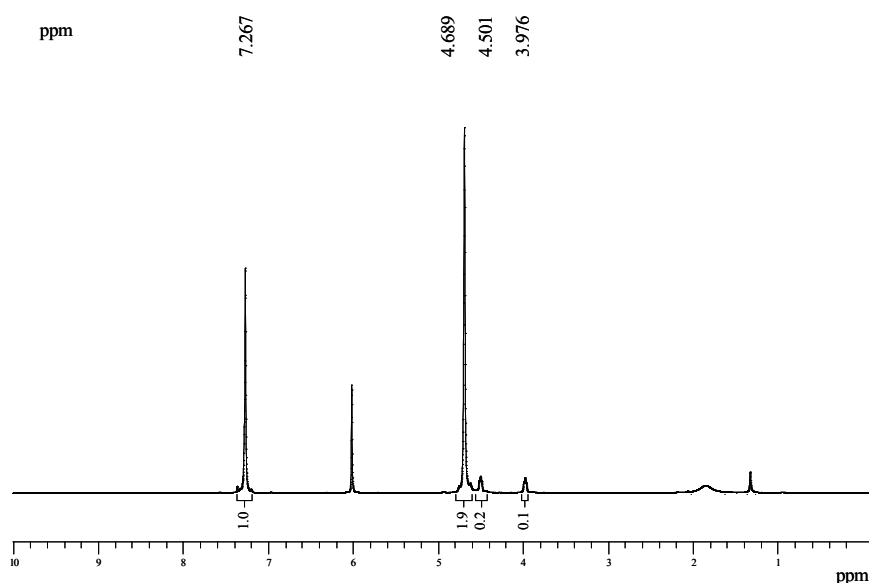


Fig. 3.20 - Espectro de RMN de ^1H do PEF.

As atribuições e respectivos desvios químicos assim como a multiplicidade podem ser vistas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Atribuição de valores dos desvios químicos (δ , ppm, a partir do TMS) de RMN de ^1H e de ^{13}C do PEF.

PEF	^1H	^{13}C
(CF_3COOD)	δ (ppm); m; nH	δ (ppm)
2/5	-	147.1
3/4	7.4;s; 2H	121.1
2,5-CO	-	161.0
COOCH₂-	4.8; s; 4H	64.7

O espectro de RMN de ^{13}C caracteriza-se pela presença de quatro ressonâncias a δ 161.0, 147.1, 121.1 e 64.7 ppm, atribuídas respectivamente aos carbonos carbonílicos, C2/C5 e C3/C4 do anel furânico e por fim aos carbonos metilénicos. Contudo não foram verificados quaisquer sinais de ressonância adicionais, que poderiam ser relativos a grupos metilénicos do tipo éter.

3.2.2.1.2 Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno)(PHMBF)

O espectro típico de FTIR do PHMBF (Fig. 3.21) mostra as bandas características dos anéis furânicos 2,5-disubstituídos como previamente descrito para o caso do PEF, assim como as bandas do grupo carbonilo do éster e elongação C-O a 1718 e 1261 cm^{-1} e as bandas características de grupos metileno a 2979 e 2880 cm^{-1} . Destaca-se ainda o facto de não se observar a banda característica de grupos OH livres o que é da formação indicativo de um poliéster de peso molecular elevado.

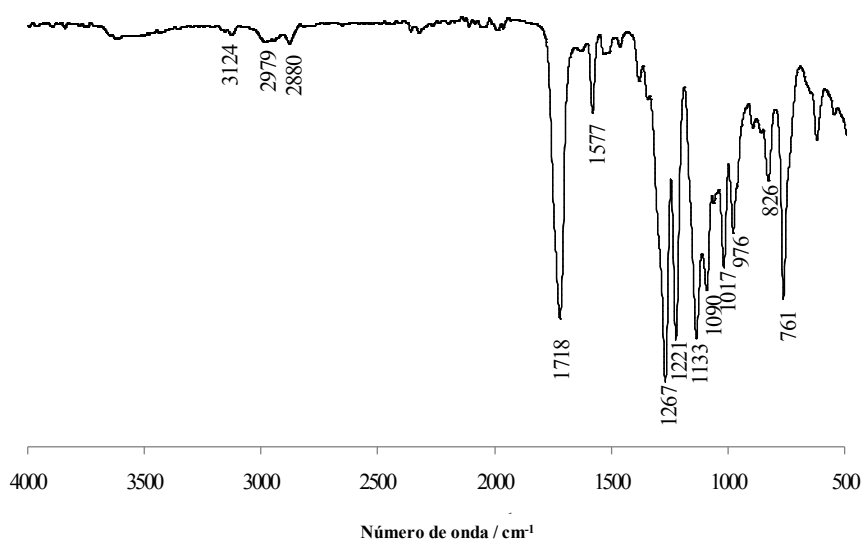


Fig. 3.21 - Espectro de FTIR do poliéster PHMBF.

As ressonâncias observadas nos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do PHMBF assim como respectivas atribuições encontram-se sumariadas na Tabela 3.7.

O espectro de RMN de ^1H do PHMBF (Fig. 3.22) caracteriza-se essencialmente pela presença de três sinais na forma de singuleto a δ 7.5, 7.3 e 5.4 ppm atribuídos à ressonância dos prótons, H2'/H3'/H5'/H6' do anel aromático, H3/H4 do anel furânico e aos prótons metilénicos $\text{COOCH}_2\text{-Ar}$.

Tabela 3.7 - Atribuição de valores dos desvios químicos (δ , ppm, a partir do TMS) de RMN de ^1H e de ^{13}C do PHMBF.

PHMBF ($\text{C}_3\text{F}_6\text{DOD}$)	^1H	^{13}C
	δ (ppm); m; nH	δ (ppm)
2/5	-	147.1
3/4	7.3; s; 2	120.4
2,5-CO	-	160.7
COOCH ₂ -	5.4; s; 4	68.3
1'/4'	-	128.9
2'/3'/5'/6'	7.5; s; 4	135.8

Ainda de referir que no espectro de RMN de ^1H do PHMBF (Fig. 3.22), a razão de integração entre os prótons do anel aromático, do anel furânico e dos grupos metileno encontra-se na proporção de 1:0.5:1, que corresponde à correcta razão de integração de 2:1:2.

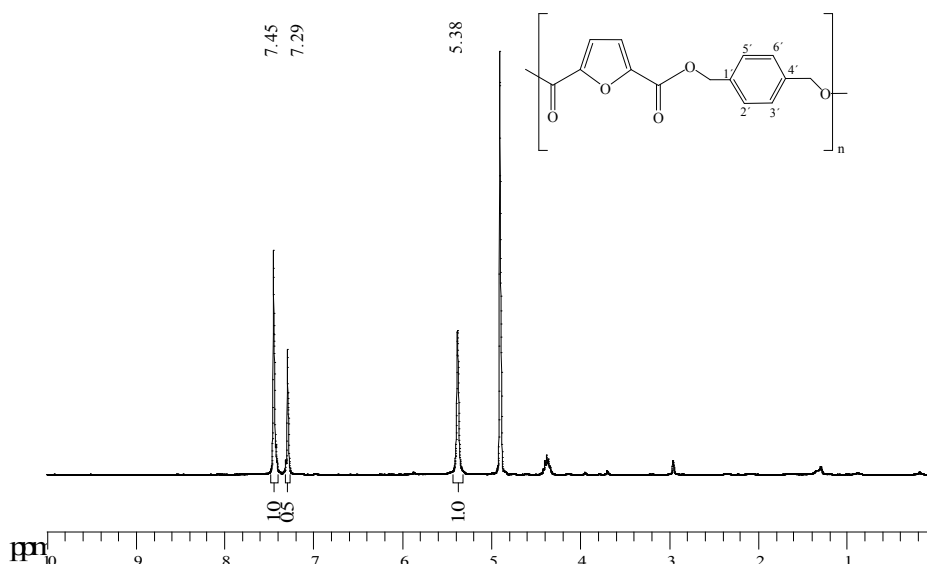


Fig. 3.22 - Espectro de RMN de ^1H do PHMBF.

O espectro de RMN de ^{13}C do PHMBF caracteriza-se pela presença de seis sinais de ressonâncias, entre as quais as atribuídas aos carbonos do anel furânico e do grupo carbonilo

surtem a desvios químicos semelhantes aos análogos no PEF. As restantes três, a δ 135.8, 128.9 e 68.3 ppm atribuídas respectivamente aos carbonos não substituídos ($C2'/C3'/C5'/C6'$), aos carbonos substituídos do anel aromático ($C1'/C4'$) e aos carbonos dos grupos metileno ($COOCH_2-Ar$). Estes últimos quando comparados com os do PEF surgem a desvios químicos superiores por estarem ligados directamente a um anel aromático.

3.2.2.1.3 Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno) (PHQF)

Na caracterização por FTIR do PHQF (Fig. 3.23), todas as bandas características esperadas foram registadas, nomeadamente as vibrações típicas do anel furânico, que não podem ser claramente identificadas por surgirem sobrepostas às do grupo fenileno, a vibração da ligação C-H a 3150 e 3122 cm^{-1} , assim como as vibrações típicas de deformação no plano das ligações $=C-H$ do anel aromático substituído em 1,4 entre 1269 e 920 cm^{-1} . Estas últimas podem estar sobrepostas com algumas vibrações típicas também do anel furânico. Destaca-se ainda a banda característica dos grupos carbonilo a 1739 cm^{-1} que surge a um número de onda mais elevado quando comparado com as bandas dos poliésteres atrás referidos, assim como a ausência da banda característica de grupos OH, que de forma análoga ao anterior sugere um poliéster com peso molecular elevado.

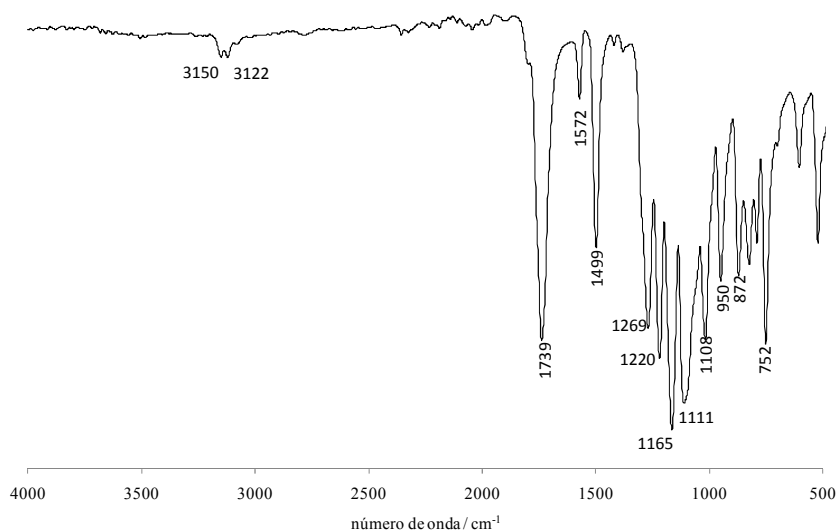


Fig. 3.23 - Espectro de FTIR do PHQF.

Como se referiu anteriormente este polímero apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos, pelo que a sua caracterização passou pelo uso da técnica de RMN de carbono ^{13}C de estado sólido (Fig. 3.24), no qual se observam três sinais, correspondendo aos carbonos dos grupos carbonilo (2,5-COO) a δ 160.6 ppm, a δ 147.4 ppm observa-se um sinal atribuído às ressonâncias C2 e C5 do anel furânico e aos carbonos para-substituídos do anel aromático. Por fim o sinal a δ 122.3 ppm é atribuído aos carbonos, C3 e C4 do anel furânico e os quatro carbonos não substituídos do anel aromático.

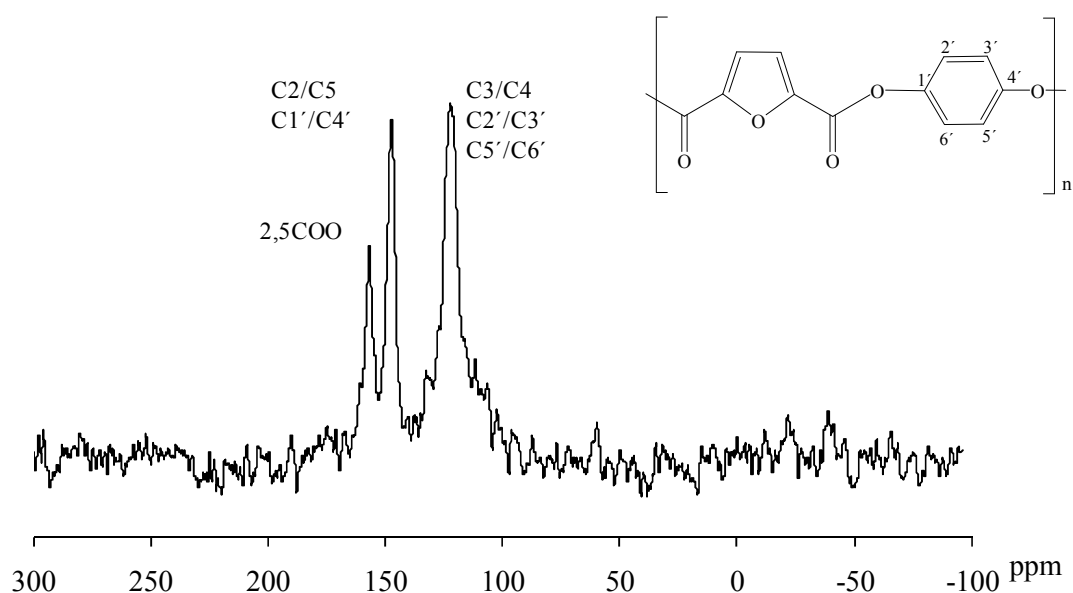


Fig. 3.24 – Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido do PHQF.

3.2.2.1.4 Poli(2,5- furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo) (PDASF)

No espectro de FTIR (Fig. 3.25) do PDASF salienta-se a banda do grupo carbonilo que surge a números de onda inferiores (1713 cm^{-1}) quando comparada com a do grupo carbonilo do monómero CIDF (1737 cm^{-1}) surgindo na mesma gama das bandas deste grupos dos outros poliésteres. De destacar ainda o facto que não se observa a banda característica de grupos OH, sugerindo mais uma vez que este poliéster foi obtido com peso molecular elevado.

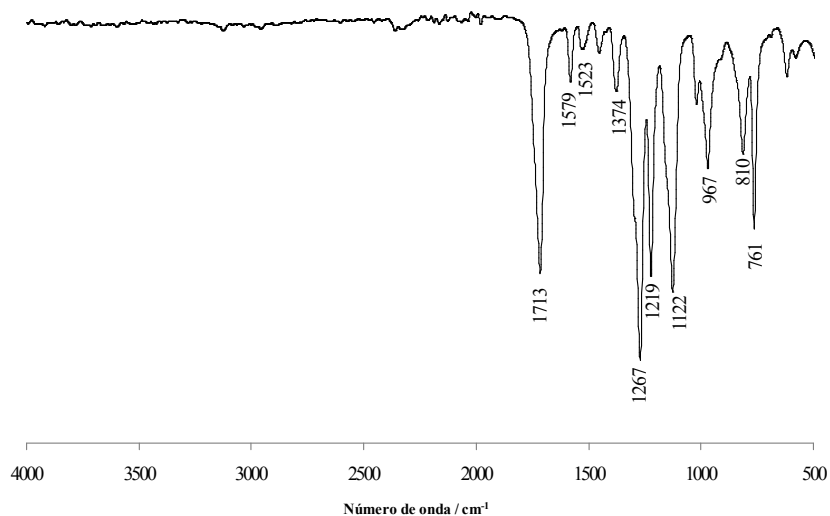


Fig. 3.25 - Espectro de FTIR do PDASF.

As ressonâncias de RMN de ^1H e de ^{13}C do PDASF e respectivas atribuições estão sumariadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Atribuição de valores dos desvios químicos (δ , ppm, a partir do TMS) de RMN de ^1H e de ^{13}C do PDASF.

PDASF	^1H	^{13}C
$(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$	δ (ppm); nH	δ (ppm)
2/5	-	146.13; 145.99
3/4	6.61-6.56; 2	119.41; 119.17
2,5-CO	-	157.07; 157.02
1'	3.40-3.29; 4	73.05
2'	4.76-4.71; 2	85.74
3'	3.98; 1	78.84
4'	4.38; 1	74.96
5'	4.76-4.71; 2	80.96
6'	3.40-3.29; 4	70.73

No espectro de RMN de ^1H , (Fig. 3.26) verifica-se um desdobramento nos sinais relativos aos prótons do anel furânico, H3 e H4 a δ 6.61-6.56 ppm, assim como os prótons H2' e H5' a δ 4.76-4.71 ppm do isosorbido. Este desdobramento também se verifica nos prótons H1' e H6' do grupo $-\text{CH}_2\text{O}$ (3.40-3.29 ppm) da estrutura e os restantes sinais surgem como dupletos. Estes desdobramentos indicam que estes prótons estão num ambiente químico ligeiramente diferente, o que é causado pelo facto de o isosorbido não ser simétrico.^{23,94}

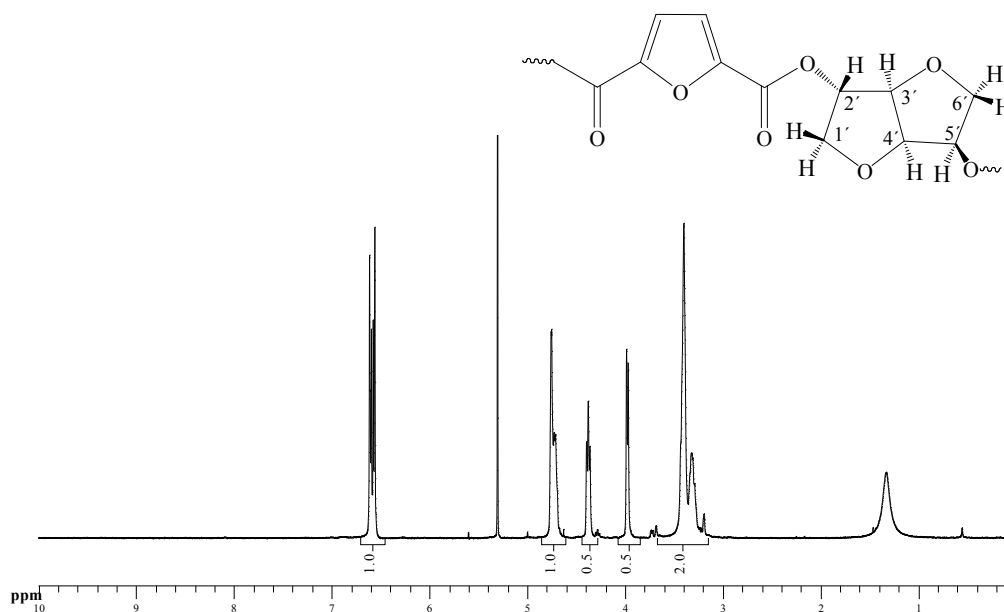


Fig. 3.26 - Espectro de RMN de ^1H do PDASF.

De forma análoga também se verifica o desdobramento das ressonâncias dos carbonos do anel furânico, incluindo o carbono do grupo carbonílico, como se pode ver na Tabela 3.8 e na expansão do espectro de RMN de ^{13}C (Fig. 3.27).

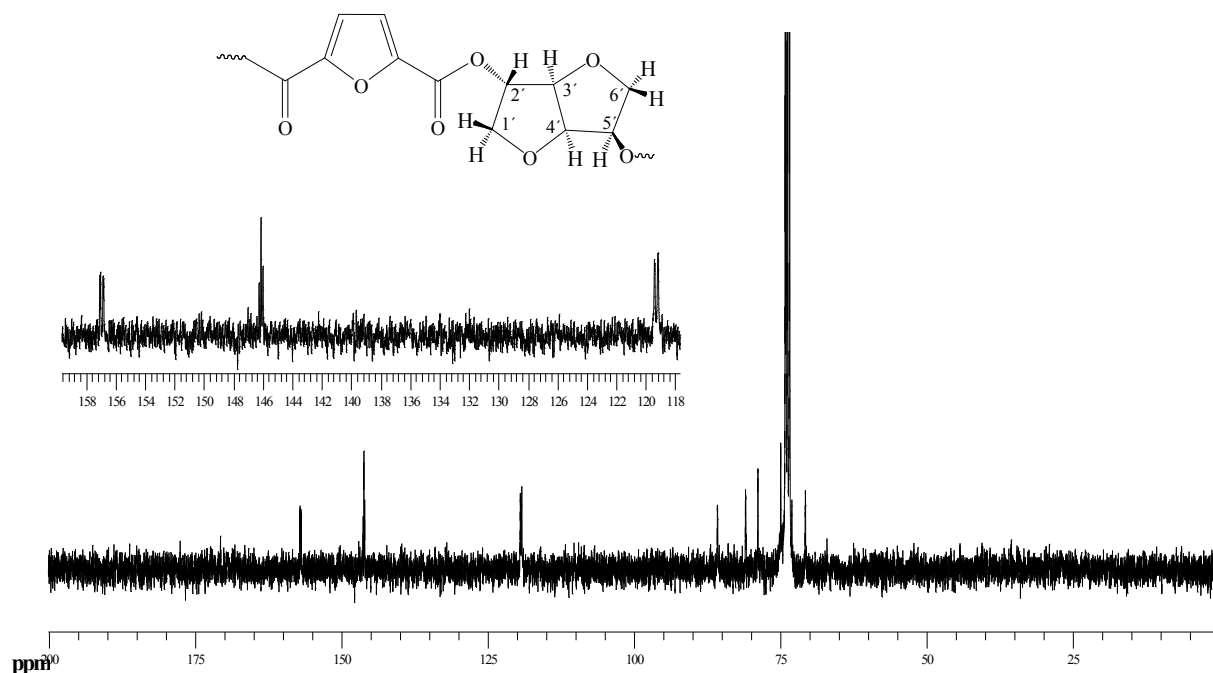


Fig. 3.27 - Espectro de RMN ^{13}C e estrutura numerada do poliéster PDASF.

A intensidade dos picos com desvios químicos ligeiramente diferentes entre si é praticamente igual sugerindo que o arranjo nas vizinhanças das unidades do isosorbido na cadeia do polímero não é regular. Consequentemente sugere que este poliéster é estéreo-irregular.^{63,98}

3.2.2.2 Análise elementar

A composição elementar de todos os poliésteres sintetizados foi determinada por análise elementar de carbono e hidrogénio, sendo o valor de oxigénio determinado por diferença destes valores para 100 pontos percentuais, e comparadas com os valores calculados para a unidade de repetição. Os valores obtidos, assim como os calculados encontram-se representados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Resultados de análise elementar (% de C, H e O*) dos poliésteres preparados.

Análise Elementar		Calculados	Obtidos
PEF	%C	52.76	51.58
	%H	3.32	3.60
	%O*	43.92	44.82
PHMBF	%C	65.12	65.18
	%H	3.90	4.03
	%O*	30.98	30.19
PHQF	%C	62.62	60.50
	%H	2.63	2.72
	%O*	34.76	36.78
PDASF	%C	54.14	51.67
	%H	3.79	3.80
	%O*	42.07	44.53

(*) Valor calculado por diferença para 100% do somatório das percentagens de C e H.

Os valores obtidos para o PEF, face aos valores calculados revelam uma pequena discrepância para valores mais elevados de %H e %O e valor de %C mais baixo, que pode ser devida às imperfeições de pontes éter formadas no polímero, como constatado por RMN e FTIR, discutidas anteriormente.

A determinação do DP_n do PEF sintetizado via polimerização em massa foi realizada a partir da derivatização dos grupos –OH terminais por esterificação com cloreto de pentafluorbenzoílo, assumindo que se está perante um polímero linear, sem a presença de oligómeros cíclicos e subsequente análise elementar dos teores de C, H, O e F. Os resultados obtidos foram de 52,2; 3,4; 44,3 e 0,38%, respectivamente.

Assim a partir do teor de flúor obtido na amostra e sabendo que esse corresponde a uma quantidade de 10 átomos de flúor por cadeia polimérica, assumindo a completa derivatização dos dois grupos terminais, foi calculado o valor de DP_n para o PEF que se situa entre n=250 e 300.

Como a partir das restantes polimerizações (em solução e interfacial) não é possível prever qual o grupo terminal das cadeias de poliésteres esta abordagem não era possível.

Contudo foram determinadas as %C e %H para os restantes poliésteres. Relativamente ao poliéster PHMBF os valores obtidos de %C e %H (65.2 e 4.0%) são concordantes com os valores calculados para a unidade monomérica.

Para os poliésteres, PHQF e PDASF, os teores de carbono e hidrogénio obtidos são ligeiramente inferiores aos calculados para a unidade monomérica, consequentemente o teor de oxigénio é superior que poderá ser devido à presença de água nas amostras.

3.2.2.3 Análise Térmica

Os poliésteres sintetizados foram caracterizados por termogravimetria (TGA) e por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Os termogramas de todos os poliésteres encontram-se representados na Fig. 3.28 e as temperaturas de decomposição estão resumidas na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Estabilidade térmica dos poliésteres sintetizados determinada por TGA.

TGA	PEF	PHMBF	PHQF	PDASF
T _{di} (° C)	300	300	280	350
T _d (° C)	398	390	494	450

Os PEFs de ambas sínteses realizadas são termicamente estáveis até aproximadamente 300 °C e a sua decomposição máxima é feita num passo até cerca de 20% de resíduo a 398 °C, seguida de um passo de degradação total mais lento até cerca de 600 °C.

O PHMBF apresenta sensivelmente a mesma estabilidade térmica, no entanto a sua degradação num só passo não vai além de 50% de resíduo à temperatura de 390 °C, não atingindo a degradação total até aos 800 °C. Um comportamento semelhante a este último é apresentado pelo PHQF contudo com uma estabilidade térmica inferior sendo que por volta dos 394 °C degrada lentamente até cerca de 70% da sua massa sem atingir a decomposição total até aos 800 °C. O PDASF em que ambos monómeros são de fontes renováveis é o que apresenta maior estabilidade térmica degradando num único passo a cerca de 350 °C, com um máximo de decomposição a 419 °C. A sua degradação total ocorre num único passo a 450 °C.

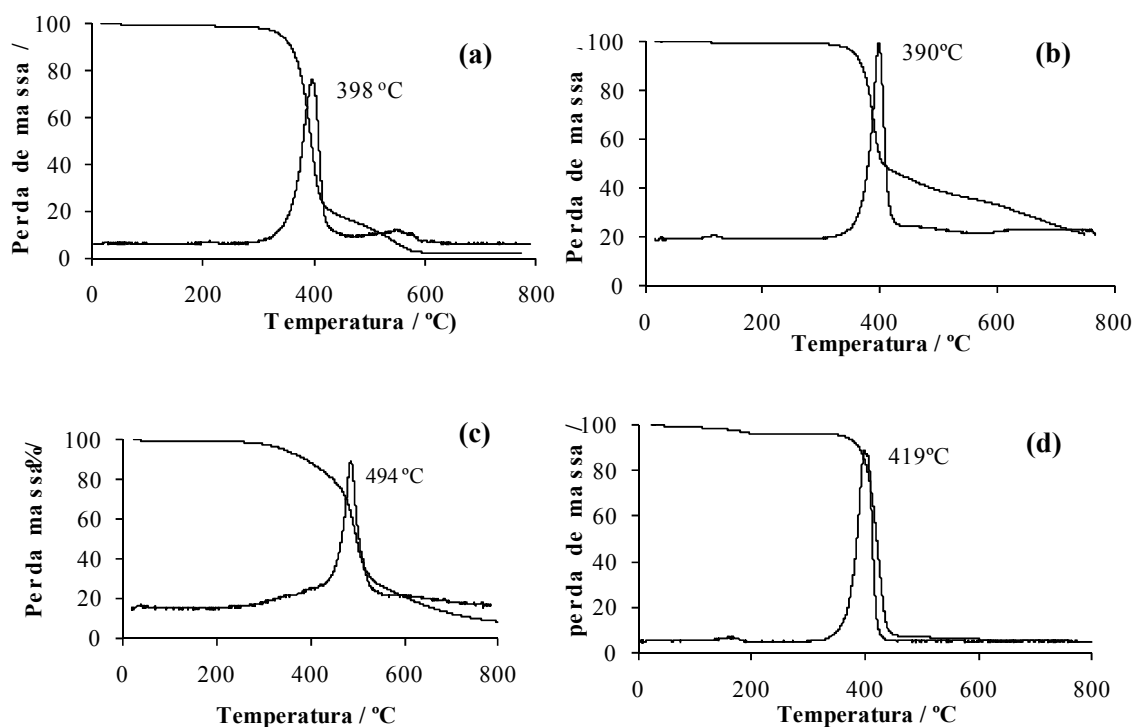


Fig. 3.28 - Termogramas de TGA dos poliésteres: (a) PEF; (b) PHMBF; (c) PHQF; (d) PDASF.

As transições de fase e a transição vítrea dos poliésteres foram medidas por DSC como se encontram descritas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Valores de temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão.

DSC	PEF	PHMBF	PHQF	PDASF
T _g (° C)	75-80*	90	**	180
T _c (° C)	150-165*	-	**	-
T _f (° C)	210-215*	-	**	-

(*) Dependendo da amostra

(**) Não detectado até aos 300°C.

Os termogramas obtidos para as amostras de PEF obtidas por diferentes processos de síntese mostram que estas apresentam o mesmo comportamento, isto é, têm elevado grau de cristalinidade, tendo-se observado apenas a transição vítrea após o arrefecimento rápido da amostra depois de esta atingir a fusão (*quenching*), como se pode ver pela figura seguinte, Fig. 3.29. Ambos PEFs apresentam um pico bem definido endotérmico que corresponde à sua fusão entre 210 e 215 °C. As temperaturas de transição vítrea situam-se entre 75 e 80 °C e as temperaturas de cristalização entre 150 e 165 °C, para as amostras de PEF obtidas por policondensação em solução e por politransesterificação, respectivamente. O PEF obtido por policondensação em solução, apresenta os valores de transição de fase ligeiramente inferiores aos valores apresentados pelo PEF obtido por politransesterificação, o que poderá estar associado ao facto deste último apresentar um peso molecular mais elevado.

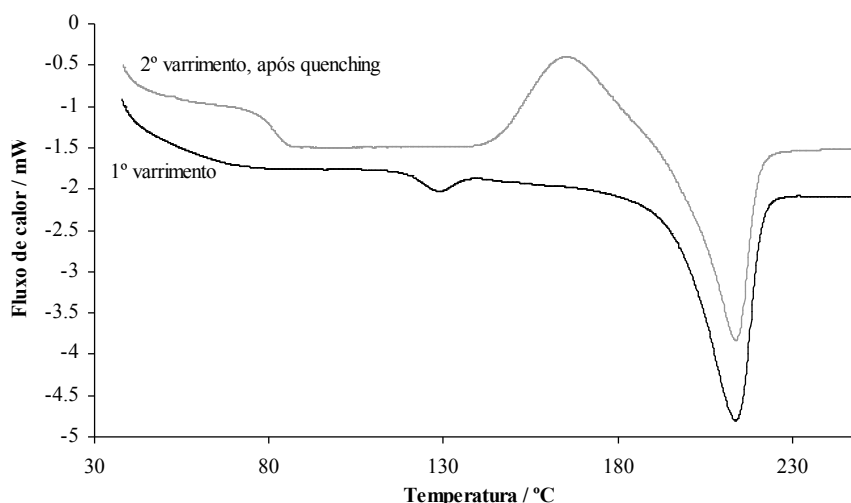


Fig. 3.29 - Termograma de calorimetria diferencial varrimento do PEF obtido por politransesterificação antes e após *quenching*.

Os poliésteres PHMBF e PDASF foram sujeitos a um programa de varrimento com a sequência de aquecimento progressivo e respectivo arrefecimento lento e novamente sujeitos a um segundo varrimento nas mesmas condições. A T_g de ambos foi observada no segundo varrimento indicando que estamos perante um polímero amorfo, sendo notoriamente superiores às do PEF. Ou seja as T_g aumentam na seguinte ordem $PEF < PHMBF < PDASF$, este aumento é devido à decrescente flexibilidade das cadeias considerando a mesma ordem, pelo incremento da rigidez segmental conferida pelos dióis introduzidos, $DAS > DHMB > EG$.

No caso do poliéster furânico-aromático, PHQF, não foram registadas quaisquer transições de fase nem mesmo a T_g durante os varrimentos sucessivos até 300 °C. Por isto podemos estar perante um polímero amorfo de elevada T_g ou perante um polímero semi-cristalino com temperatura de fusão muito elevada.^{82,86}

3.2.2.4 Difracção de raios-X

A análise de difracção de raios-X dos vários poliésteres sintetizados foi realizada com o intuito de avaliar ou confirmar o seu grau de cristalinidade.

O elevado grau de cristalinidade do PEF foi comprovado por difracção de raios-X (Fig. 3.30), observando-se no seu difractograma três sinais de difracção intensos a 2θ 16.0, 20.1 e 27.8°. Foi obtido um segundo difractograma após *quenching* do polímero, que revelou a perda dos padrões de cristalinidade e portanto o predomínio das zonas amorfas do polímero. Portanto o PEF é um polímero semicristalino.

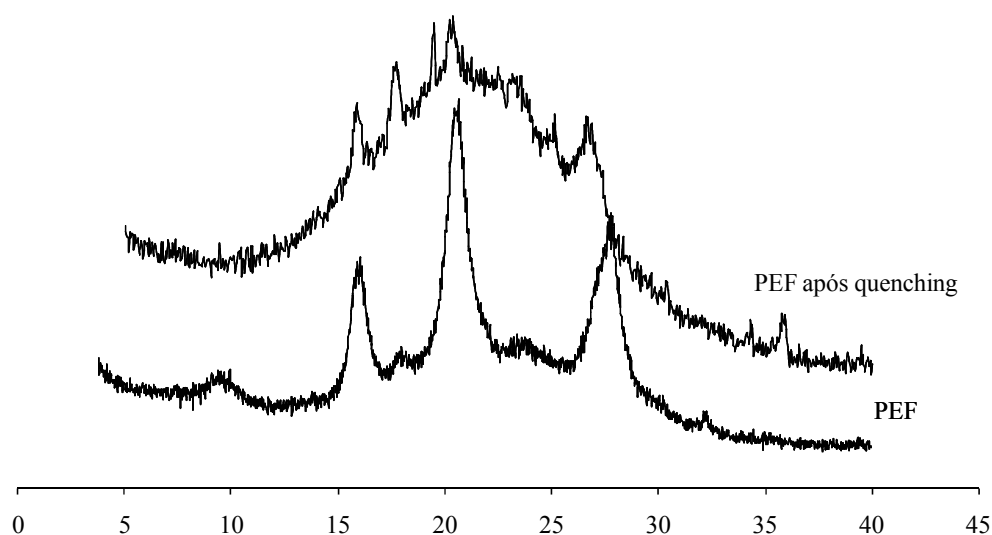


Fig. 3.30 – Difractograma de raios-X do PEF antes e depois *quenching*.

Os poliésteres PDAF e PHMBF são poliésteres predominantemente amorfos, corroborado pela ausência de sinais de difracção definidos nos respectivos difractogramas de raios-X.

Finalmente, relativamente ao PHQF podemos afirmar que é um polímero semicristalino, como se pode constatar pelos três sinais de difracção de raios-X a 2θ 16.8, 24.8 e 29.5° (Fig. 3.31).

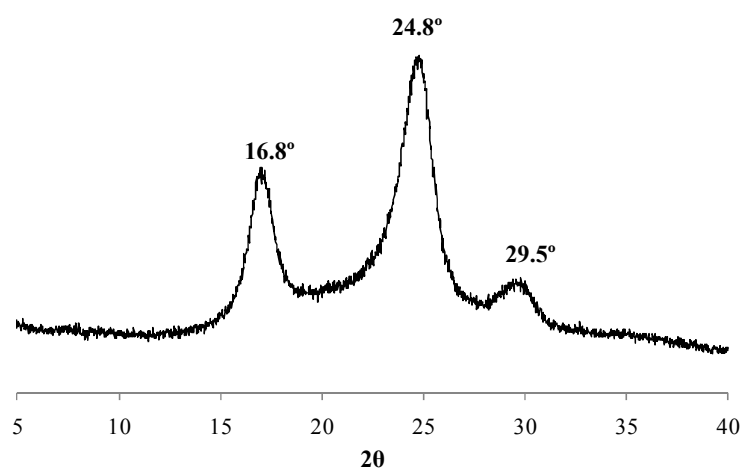


Fig. 3.31 - Difratograma de raios-X do PHQF.

4 CONCLUSÕES

Novos materiais foram obtidos com base em fontes renováveis, a partir de técnicas convencionais de polimerização que permitiram a obtenção de poliésteres baseados em derivados furânicos, nomeadamente do ácido 2,5-furanodicarboxílico e vários dióis (alifáticos e aromáticos), em particular, o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PEF que poderá ser uma alternativa viável ao seu análogo derivado da petroquímica, o PET, o poliéster de maior produção mundial.

De uma forma resumida conclui-se que os poliésteres com base no AFD podem ser preparados de forma eficiente, por:

- policondensação por intermédio do seu dicloreto (ClFD);
- politransesterificação pelo intermédio de derivados do tipo éster bis(hidroxialquilo), como por exemplo o FDEtOH.

A politransesterificação permite obter polímeros com pesos moleculares superiores à policondensação em solução. Apesar disto, nem sempre é possível usar o primeiro método para todo o tipo de dióis, especialmente se apresentam volatilidades muito reduzidas que tornem a sua remoção do meio reaccional difícil ou mesmo impossível. Nestes casos a policondensação em solução ou interfacial são alternativas viáveis que permitem obter polímeros também com pesos moleculares elevados.

As propriedades do PEF são extremamente interessantes, pela sua semelhança com o PET, particularmente no que se refere ao seu comportamento térmico e grau de cristalinidade, o que é muito promissor em termos das suas aplicações potenciais.

Extrapolando para os restantes poliésteres, as propriedades variaram consideravelmente consoante a natureza do diol usado, sendo que todos eles apresentam uma óptima estabilidade térmica.

Comparando os poliésteres furânicos com unidades aromáticas, PHMBF e PHQF, em que a única diferença entre eles reside num grupo metileno entre os monómeros da cadeia linear, o primeiro é completamente amorfo com uma Tg de 90 °C e sem qualquer indício de padrão de cristalinidade, o segundo é um polímero semicristalino de Tg muito elevada.

Relativamente ao PDASF, um material baseado em fontes totalmente renováveis a sua estrutura é rígida (devida sobretudo ao diol), amorfa e com uma Tg elevada (180°).

Em suma, todos estes novos poliésteres apresentam propriedades promissoras em termos de aplicações tecnológicas, como na produção de fibras, filmes e produtos manufactados por extrusão ou injeção.

5 TRABALHO FUTURO

Este trabalho permitiu mostrar que é possível sintetizar poliésteres de peso molecular adequado e de estrutura regular a partir do AFD. Contudo é apenas um contributo preliminar quando considerada a variedade de materiais que se podem obter. Na continuação deste trabalho poderão ser estudados poliésteres com outros dióis, a produção de co-poliésteres estatísticos ou em bloco, de modo a modular as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais e usar outras abordagens de síntese de homopolímeros com dióis não voláteis que permitam o aumento de pesos moleculares, como a polimerização no estado sólido.

Relativamente ao já abordado neste trabalho, restam ainda alguns tópicos fundamentais no que toca à sua avaliação, como por exemplo a determinação de pesos moleculares, avaliação de propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, e o ensaio dos materiais obtidos na preparação de filmes e fibras, entre outras. Em particular na síntese, quer de monómeros derivados do AFD quer na produção de materiais, as condições poderão ser optimizadas, como por exemplo, no sentido da purificação ulterior dos monómeros, na afinação das metodologias de preparação de polímeros, etc.

6 EXPERIMENTAL

6.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes comerciais foram adquiridos à Sigma-Aldrich Co. (Espanha). O 1,1,2,2 – tetracloroetano foi seco pela adição de hidreto de sódio moído e o 1,4:3,6-didesidrosorbitol foi seco sob vácuo à temperatura ambiente num excicador com pentóxido de fósforo. Os restantes reagentes/ solventes foram utilizados como recebidos.

O ácido 2,5-furanodicarboxílico foi sintetizado e gentilmente cedido pelo Prof. Gaset do Instituto Politécnico de Toulouse em França e usado como recebido.

6.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Análise por espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrómetro FTIR Brücker IFS55 equipado com um acessório horizontal de reflectância total atenuada (ATR) Golden Gate.

Análise por ressonância magnética nuclear: Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C foram obtidos usando vários solventes deuterados, nomeadamente, CDCl_3 , 1,1,2,2-tetracloroetano, D_2 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) e Acetona, D_6 (CD_3COCD_3), num espectrómetro Brüker AMX 300 a operar numa frequência de 300.13 MHz para ^1H e 75.47 MHz para ^{13}C . Os deslocamentos químicos foram registados em partes por milhão (ppm) relativamente à ressonância do tetrametilsilano, usado como referência interna.

Análise por ressonância magnética nuclear de ^{13}C de estado sólido: Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos num espectrómetro Brüker 400 com campo magnético de 9,4T, com sonda de 4mm e frequência de 9kHz, em MAS (hpdec), usando glicidina como referência.

Análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). As análises foram efectuadas num calorímetro Setaram DSC92 em cadinhos de alumínio, sob atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min, no intervalo de temperaturas 18-400 °C, com uma velocidade de varrimento igual a 10°C/min.

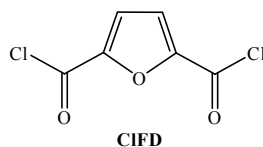
Análise por termogravimetria (TGA). Os termogramas foram efectuados num analisador Shimadzu TGA 50 em cadinhos de platina. As amostras foram aquecidas a uma velocidade de varrimento constante de 10°C/min, desde aproximadamente 15 a 800 °C, sob atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min.

Análise elementar (AE). As análises elementares (% de C e % H) foram efectuadas num Analisador Elementar Leco CNHS 932. Cada amostra foi analisada em duplicado. As análises de %F foram efectuadas no serviço central de análises, do cnrs, França.

Análise por difracção de raios-X (XRD). As medições foram adquiridas com radiação Cu K α num difractómetro Phillips X'pert MPD.

6.3 SÍNTESE DE MONÓMEROS

Síntese de dicloreto de 2,5-furanodicarbonilo [CIFD]. Num balão de fundo redondo de 25 ml colocou-se 1g de ácido 2,5-furanodicarboxílico, 2 ml de SOCl_2 e 20 μl de DMF. A mistura foi aquecida a 80°C, durante 4 h, sob refluxo e com agitação magnética e o HCl e SO_2 libertados foram recolhidos numa solução de hidróxido de sódio. Seguidamente, deixou-se arrefecer a mistura reaccional até temperatura ambiente e procedeu-se à remoção do excesso de SOCl_2 e de DMF sob vácuo à temperatura ambiente e recolhido numa trap arrefecida à temperatura de N_2 líquido. O produto foi isolado por sublimação sob alto vácuo, tendo-se formado um pó branco com 78% de rendimento, Tf~79°C (lit³⁵: 80°C)

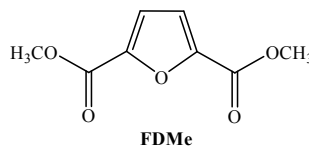


FTIR (v/cm^{-1}): 3143 ($=\text{CH}$); 1737 ($\text{C}=\text{O}$); 1563 ($\text{C}=\text{C}$); 974, 824 e 712 ($\text{C}-\text{H}$). RMN de ^1H (CDCl_3 , δ/ppm): 7.5 (s, H3 e H4). RMN de ^{13}C , (CDCl_3 , δ/ppm): 155.9 ($\text{C}=\text{O}$); 149.3 ($\text{C}2$ e $\text{C}5$); 123.2 ($\text{C}3$ e $\text{C}4$)

Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo [FDMe].

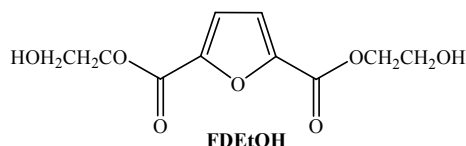
Estratégia A - Num balão de fundo redondo de 25 ml colocou-se 1 g de ácido 2,5-furanodicarboxílico, 3 ml de DMF e 1 ml de cloreto de tionilo. A mistura foi aquecida a 80°C , durante 4 h, sob refluxo e com agitação magnética. Seguidamente, deixou-se arrefecer a mistura reaccional até temperatura ambiente e adicionou-se metanol em excesso (~ 10 ml). Neutralizou-se a mistura reaccional com trietilamina e deixou-se repousar durante a noite, no frigorífico. Formou-se um precipitado branco, isolado por filtração, lavado com metanol e seco com um rendimento de 11%.

Estratégia B - Num balão de fundo redondo de 25 ml colocou-se 1g de ácido 2,5-furanodicarboxílico, 0.5 ml de HCl e 12 ml de metanol (excesso). A mistura foi aquecida a 80°C , durante 6 h, sob refluxo e com agitação magnética. Seguidamente, deixou-se arrefecer a mistura reaccional até temperatura ambiente, tendo-se formado um precipitado branco que foi isolado por filtração, lavado repetidamente com metanol e seco com um rendimento de 56%, $T_f \sim 109^\circ\text{C}$ (lit⁵⁷: $110-111^\circ\text{C}$)



FTIR (cm^{-1}): 3142 ($=\text{CH}$); 2975 ($\text{v C}-\text{H}$); 1712 ($\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$); 1581 e 1525 ($\text{v C}=\text{C}$); 1292 ($\text{v C}-\text{O}$); 974, 824 e 712 RMN de ^1H (CDCl_3 , δ/ppm): 7.2 (s, H3 e H4); 3.9 (s, CH_3); RMN de ^{13}C , (CDCl_3 , δ/ppm): 158.4 ($\text{C}=\text{O}$); 146.6 ($\text{C}2$); 118.4 ($\text{C}3$); 52.4 (CH_3).

Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo) [FDEtOH]. Num balão de fundo redondo de 50 ml colocou-se 1 g de ácido 2,5-furanodicarboxílico, 1.8 ml de HCl e 24 ml de etilenoglicol (excesso). A mistura foi aquecida a 90°C, durante 12 h com agitação magnética. Seguidamente, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e neutralizou-se a mistura reaccional com uma solução saturada de hidróxido de sódio em etilenoglicol. O excesso de etilenoglicol foi retirado sob alto vácuo à temperatura ambiente, tendo a mistura ficado com uma coloração castanha. Procedeu-se então à purificação da mistura a partir da precipitação das impurezas em acetona. Após remoção das impurezas por filtração, o produto pretendido foi isolado por evaporação do solvente sob pressão reduzida à temperatura ambiente. O produto obtido apresenta-se como um líquido viscoso amarelo.



FTIR (v/cm^{-1}): 3354 (OH); 2952 e 2881 (C-H); 1716 (C=O); 1582 e 1511 (C=C); 1272 (C-O); 963, 832 e 764 (C-H). RMN de ^1H (CD_3COCD_3 , δ/ppm): 7,4 (s, H3 e H4); 4,4 (t, $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 3,9 (t $\text{CH}_2\text{-OH}$). RMN de ^{13}C , (CD_3COCD_3 , δ/ppm): 158.7 (C=O); 147.7 (C2); 119.7 (C3); 67.6 ($\text{COOCH}_2\text{-}$); 60.6 ($\text{-CH}_2\text{OH}$).

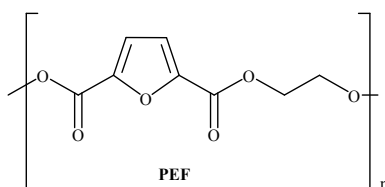
6.4 SÍNTESE DE POLIÉSTERES

Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de etilo) [PEF]:

(a) politransesterificação. Num balão de fundo redondo foram misturados cerca de 5g (0,0205mol) de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxietilo) (FDEtOH) e cerca de 30 mg de Sb_2O_3 . A mistura foi aquecida de forma progressiva até 200°C, em alto vácuo ($P \sim 10^{-6}$ mbar), sob agitação magnética durante 5h, sendo o etilenoglicol libertado recolhido numa *trap* arrefecida à temperatura de N_2 líquido, com a mesma montagem a temperatura foi de seguida elevada até aos 220°C, mantendo-se assim durante 1h. No fim da reacção, o produto obtido foi dissolvido em TFA, precipitado na mistura de MeOH/ Et_3N , separado por filtração e lavado com a mesma mistura. O produto foi seco

numa estufa a 40°C, apresentando uma coloração branca. Este produto apenas se dissolve, entre diversos solventes testados, em TFA e em TCE acima dos 80°C, dos muitos solventes testados. Rendimento de polímero recuperado: 48%.

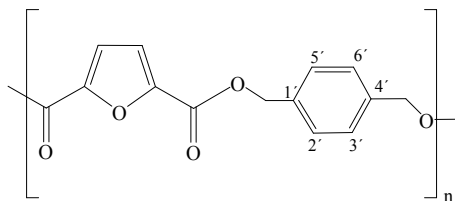
(b) polimerização em solução. Num balão de fundo redondo com três tubuladuras, equipado de corrente de azoto e ligado a um borbulhador com glicerina, foram colocados cerca de 165 µl (3,01mmol) de etilenoglicol e 500 µl de piridina sob agitação magnética. Esta mistura foi colocada num banho de gelo e adicionaram-se de seguida cerca 0,579g (3,01mmol) de ClFD previamente dissolvidos em cerca de 10 ml de TCE. Manteve-se mistura sob agitação magnética, durante aproximadamente 22h à temperatura ambiente (~22°C), sob um fluxo de azoto. Procedeu-se à dissolução do produto em TCE, reprecipitou-se em MeOH, filtrou-se e lavou-se com MeOH. O produto foi seco na estufa a 40°C e apresenta uma cor branca. Rendimento de polímero recuperado: 23%.



FTIR (ν/cm^{-1}): 3123 (=CH); 1716 (C=O); 1578 (C=C); 1264 (C-O) 960, 834 e 761 (C-H). RMN de ^1H (CF_3COOD_3 , δ/ppm): 7.4 (s, H3 e H4); 4.8 (s, COOCH_2 -). RMN de ^{13}C (CF_3COOD_3 , δ/ppm): 161.0 (C=O); 147.1 (C2); 121.1 (C3); 64.7 (COOCH_2 -). DSC: $T_g \sim 77^\circ\text{C}$; $T_m \sim 140^\circ\text{C}$ e $T_f \sim 213^\circ\text{C}$.

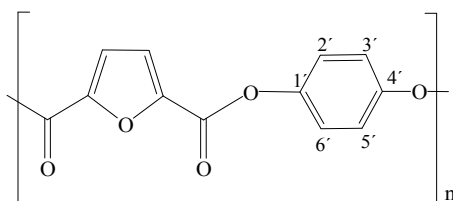
Síntese do Poli(2,5-furanocarboxilato de 1,4-fenilenobismetileno) [PHMBF].

Num balão de fundo redondo com três tubuladuras, equipado de corrente de azoto, foram colocados 0,358 g (2,59mmol) de DHMB, previamente dissolvido em TCE (1 ml) e cerca de 1.7 ml de piridina sob agitação magnética. Esta mistura foi colocada num banho de gelo, posteriormente adicionou-se 0,500 g (2,59 mmol) de ClFD previamente dissolvido em cerca de 1,5 ml de TCE. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 4h à temperatura ambiente (~20 °C), sob fluxo de azoto. O produto obtido foi dissolvido em HFP sendo de seguida reprecipitado na mistura de MeOH/ Et_3N . O poliéster foi isolado por filtração, lavado com metanol e seco na estufa a 40 °C, apresentando uma cor branca. Rendimento de polímero recuperado: 75%.



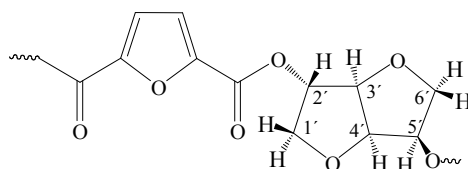
FTIR (ν/cm^{-1}): 3124 (=CH); 2880 (CH_2); 1718 ($\text{C}=\text{O}$); 1578 ($\text{C}=\text{C}$); 1267 ($\text{C}-\text{O}$) 976, 826 e 761 ($\text{C}-\text{H}$). RMN de ^1H ($\text{C}_3\text{F}_6\text{DOD}$, δ/ppm): 7.4 (s, $\text{H}_2'/\text{H}_3'/\text{H}_5'/\text{H}_6'$); 7.3 (s, H_3/H_4); 5.4 (s, COOCH_2 -). RMN de ^{13}C ($\text{C}_3\text{F}_6\text{DOD}$, δ/ppm): 160.7 ($\text{C}=\text{O}$); 147.1 (C_2/C_5); 135.8 ($\text{C}_2'/\text{C}_3'/\text{C}_5'/\text{C}_6'$); 128,9 (C_1'/C_4'); 120.4 (C_3/C_4); 68.3 (COOCH_2). DSC, $T_g \sim 90^\circ\text{C}$.

Síntese do Poli(2,5-furanodicarboxilato de 1,4-fenileno) [PHQF]. Num balão com três tubuladuras equipado de agitador mecânico, condensador e termómetro foi colocada uma solução aquosa com 0.7 g de NaOH, com 0,571g (5,18 mmol) de HQ e com 72,4 mg de TBAB, em 90 ml de água destilada, de seguida foi adicionada rapidamente uma solução 0,996 g (5,18 mmol) de C1DF em 50 ml de DCM com sob agitação (900 r.p.m.) A reacção começou instantaneamente formando um sólido branco e foi mantida durante 1h a cerca de 24°C . Parou-se a agitação e adicionou-se H_2SO_4 concentrado até o pH da solução aquosa ter o valor de pH 2. O poliéster foi separado por filtração e lavado sequencialmente com água, etanol e acetona e foi seco na estufa a 40°C durante cerca de 12h. O poliéster obtido apresenta-se como um sólido de aspecto cristalino de cor castanha claro. O rendimento de isolamento obtido foi de 77 %.



FTIR (ν/cm^{-1}): 3122 (=CH); 1739 ($\text{C}=\text{O}$); 1572 ($\text{C}=\text{C}$). RMN de ^{13}C de estado sólido (ppm): 160.6 ($\text{C}=\text{O}$); 147.4 (C_2/C_5 e C_1'/C_4'); 122.3 (C_3/C_4 e $\text{C}_2'/\text{C}_3'/\text{C}_5'/\text{C}_6'$).

Síntese do Poli(2,5- furanodicarboxilato de hexa-hidrofuro[3,2-b]furano-3,6-diilo) [PDASF]. Num balão de fundo redondo com três tubuladuras, equipado de corrente de azoto, foram colocados 0,378 g (2,59 mmol) de DAS, previamente dissolvido em TCE (1 ml) e cerca de 1.7 ml de piridina sob agitação magnética. Esta mistura foi colocada num banho de gelo, posteriormente adicionou-se 0,500 g (2,59 mmol) de ClFD previamente dissolvido em cerca de 1,5 ml de TCE. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 6h à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sob fluxo de azoto. O poliéster foi então isolado por filtração, lavado repetidamente com metanol e seco numa estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentando uma cor branca. Rendimento de polímero recuperado: 84%.



FTIR (v/cm^{-1}): 1713 (C=O); 1579 (C=C); 1267 (C-O); 967, 810 e 761 (C-H). RMN de ^1H ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ/ppm): 6.61-6.56 (H3 e H4); 3.40-3.29 (H1' e H6'); 4.76-4.71 (H2' e H5); 3,98 (H3'); 4.38 (H4). RMN de ^{13}C ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ/ppm): 157.07 e 157.02 (C=O); 146.13 e 145.99 (C2 e C5); 119.41 e 119.17 (C3 e C4); 73.05 (C1'); 85.74 (C2'); 78.84 (C3'); 74.96 (C4'); 80.96 (C5'); 70.73 (C6'). DSC: $T_g \sim 180^{\circ}\text{C}$

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bicker, M.; Hirth, J.; Vogel, H.; Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chemistry* **2003**, 5 (2), 280-284.
2. Gandini, A., Polymers from renewable resources. In *Comprehensive Polymer Science*, Sundar L. Aggarwal, S. R., Ed. Pergamon Press: 1992.
3. Belgacem, M. N.; Gandini, A., The State of The Art. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008.
4. Gandini, A.; Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules* **2008**.
5. Bozell, J. J.; Feedstocks for the future - Biorefinery production of chemicals from renewable carbon. *Clean-Soil Air Water* **2008**, 36 (8), 641-647.
6. Clark, J. H.; Budarin, V.; Deswarte, F. E. I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F. M.; Hunt, A. J.; Luque, R.; Macquarrie, D. J.; Milkowski, K.; Rodriguez, A.; Samuel, O.; Tavener, S. J.; White, R. J.; Wilson, A. J.; Green chemistry and the biorefinery: A partnership for a sustainable future. *Green Chemistry* **2006**, 8 (10), 853-860.
7. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A.; Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (6), 2411-2502.
8. Fernando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N.; Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels* **2006**, 20 (4), 1727-1737.
9. Gallezot, P.; Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts. *Green Chemistry* **2007**, 9 (4), 295-302.
10. Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M., *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006; Vol. 1-2.
11. Kamm, B.; Kamm, M.; Biorefinery - Systems. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2004**, 18 (1), 1-6.
12. Kamm, B.; Kamm, M.; Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, 64 (2), 137-145.
13. Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Vol I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; Produced by the Pacific Northwest National Laboratory, by the National Renewable Energy Laboratory for the Office of Biomass Program (US Dept. of Energy): Washington, 2004.
14. National Renewable Energy Laboratory (NREL) [Disponível online: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>], acessado em 2009.
15. Gallezot, P.; Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today* **2007**, 121 (1-2), 76-91.
16. Chheda, J. N.; Román-Leshkov, Y.; Dumesic, A.; Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chemistry* **2007**, 9 (4), 342-350.

17. U.S Department of energy [disponível online: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>], acessado em 2009.
18. Robyt, J. F., *Essentials of carbohydrate chemistry*. Springer: 1998.
19. Fukuoka, A.; Dhepe, P. L.; Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 (31), 5161-5163.
20. West, R. M.; Tucker, M. H.; Braden, D. J.; Dumesic, J. A.; Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports. *Catalysis Communications* **2009**, 10 (13), 1743-1746.
21. Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A.; Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (38), 7164 – 7183.
22. Dhepe, P. L.; Fukuoka, A.; Cracking of cellulose over supported metal catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **2007**, 11 (4), 186-191.
23. Kricheldorf, H. R.; "Sugar Diols" as Building Blocks of Polycondensates. *Polymer Reviews* **1997**, 37 (4), 599-631.
24. Galbis, J. A.; García-Martín, M. G., Sugars as Monomers. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008.
25. Zhao, L.; Zhou, J. H.; Sui, Z. J.; Zhou, X. G.; Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. *Chemical Engineering Science* In Press, Corrected Proof.
26. Shvets, V. F.; Kozlovskiy, R. A.; Kozlovskiy, I. A.; Makarov, M. G.; Suchkov, J. P.; Koustov, A. V.; The Model of Catalytic Reactor of Ethylene Glycol Production. *Organic Process Research & Development* **2005**, 9 (6), 768-773.
27. Blanc, B.; Bourrel, A.; Gallezot, P.; Haas, T.; Taylor, P.; Starch-derived polyols for polymer technologies: preparation by hydrogenolysis on metal catalysts. *Green Chemistry* **2000**, 2 (2), 89-91.
28. Dhepe, P. L.; Fukuoka, A.; Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. *ChemSuschem* **2008**, 1 (12), 969-975.
29. Ji, N.; Zhang, T.; Zheng, M. Y.; Wang, A. Q.; Wang, H.; Wang, X. D.; Shu, Y. Y.; Stottlemeyer, A. L.; Chen, J. G. G.; Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. *Catalysis Today* **2009**, 147 (2), 77-85.
30. Na Ji, T. Z. M. Z. A. W. H. W. X. W. Jingguang G. C.; Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts¹³. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (44), 8510-8513.
31. Zhao, L.; Zhou, J. H.; Sui, Z. J.; Zhou, X. G.; Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. *Chemical Engineering Science* **2009**, DOI:10.1016/j.ces.2009.03.026.
32. Belgacem, M. N.; Gandini, A., Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008.
33. Gandini, A.; Belgacem, N. M., Furans in Polymer Chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, pp 1203-1379.
34. Gandini, A.; Coelho, D.; Silvestre, A. J. D.; Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels-Alder reaction applied to furan-maleimide model compounds and linear polymerizations. *European Polymer Journal* **2008**, 44 (12), 4029-4036.

35. Mitiakoudis, A. Synthese et caracterisation de nouveaux polyamides furanniques. Tese doutoramento INP.G, Grenoble, France, 1986.
36. Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A.; Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, 27 (1-4), 11-30.
37. Win, T.; Furfural – Gold from Garbage. *AU J.T.* **2005**, 8 (4), 185-190.
38. Ajit Singh, M.; Jong-Min, L.; Yeong-Cheol, K.; In Taek, H.; No-Joong, P.; Young Kyu, H.; Jong-San, C.; Jin-Soo, H.; Furfural: Hemicellulose/xylo-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2008**, 2 (5), 438-454.
39. Gandini, A., Furan Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Wiley, Ed. New York, 1987; Vol. 7, pp 454-473.
40. Roman-Leshkov, Y.; Chheda, J. N.; Dumesic, J. A.; Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science* **2006**, 312 (5782), 1933-1937.
41. Taarning, E.; Nielsen, I. S.; Egeblad, K.; Madsen, R.; Christensen, C. H.; Chemicals from renewables: Aerobic oxidation of furfural and hydroxymethylfurfural over gold catalysts. *Chemsuschem* **2008**, 1 (1-2), 75-78.
42. Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A.; Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria. *Journal of Catalysis* **2009**, 265 (1), 109-116.
43. Lecomte, J.; Finiels, A.; Moreau, C.; A new selective route to 5-hydroxymethylfurfural from furfural and furfural derivatives over microporous solid acidic catalysts. *Industrial Crops and Products* **1999**, 9 (3), 235-241.
44. Lichtenthaler, F. W.; Peters, S. In *Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry*, International Symposium on Green Chemistry, Poitiers, France, May 19-22, 2003; Editions Scientifiques Medicales Elsevier: Poitiers, France, 2003; pp 65-90.
45. Ribeiro, M. L.; Schuchardt, U.; Cooperative effect of cobalt acetylacetonate and silica in the catalytic cyclization and oxidation of fructose to 2,5-furandicarboxylic acid. *Catalysis Communications* **2003**, 4 (2), 83-86.
46. Gorbanev, Y. Y.; Klitgaard, S. K.; Woodley, J. M.; Christensen, C. H.; Riisager, A.; Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water at Ambient Temperature. *Chemsuschem* **2009**, 2 (7), 672-675.
47. Li, C.; Zhang, Z.; Zhao, Z. K.; Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters* **2009**, 50 (38), 5403-5405.
48. Rinaldi, R.; Schuth, F.; Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2 (6), 610-626.
49. Shimizu, K.-i.; Uozumi, R.; Satsuma, A.; Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catalysis Communications* **2009**, 10 (14), 1849-1853.
50. Takagaki, A.; Ohara, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K.; A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides. *Chemical Communications* **2009**, (41), 6276-6278.
51. Roman-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A.; Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* **2007**, 447 (7147), 982-U5.

52. Binder, J. B.; Raines, R. T.; Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (5), 1979-1985.
53. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* **2006**, 106 (9), 4044-4098.
54. Plastic that Grows on Trees, Part Two [disponível online: <http://www.pnl.gov/science/highlights/highlight.asp?id=608>], acessado em 2009.
55. Jerry L. King II, A. W. K., Herman P. Benecke, Katherine P. Mitchell, Michael C. Clingerman Polyester Polyols Derived From 2,5-Furandicarboxylic Acid. US 2008/0081883 A1, 2008.
56. Moore, J. A.; Kelly, J. E.; Polyesters derived from furan and tetrahydrofuran nuclei. *Macromolecules* **1978**, 11 (3), 568-573.
57. Kelly, J. E. Polyesters Based on 2,5-disubstituted Furans in Various States of Reduction. Tese doutoramento. N.Y., 1975.
58. Mitiakoudis, A.; Gandini, A.; Synthesis and characterization of furanic polyamides. *Macromolecules* **1991**, 24 (4), 830-835.
59. Mitiakoudis, A.; Gandini, A.; Cheradame, H.; Polyamides containing furanic moieties. *Polymer Communications* **1985**, 26 (8), 246-249.
60. Verdeguer, P.; Merat, N.; Gaset, A.; Catalytic-oxidation of HMF to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, 85 (3), 327-344.
61. Kroger, M.; Prusse, U.; Vorlop, K. D. In *A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose*, 5th Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Lyon, France, Aug 30-Sep 03, 1999; Baltzer Sci Publ Bv: Lyon, France, 1999; pp 237-242.
62. Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A.; Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *Chemsuschem* **2009**, DOI:10.1002/cssc.200900137
63. Storbeck, R.; Ballauff, M.; Synthesis and properties of polyesters based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and 1,4/3,6-Dianhydrohexitols. *Polymer* **1993**, 34 (23), 5003-5006.
64. Moore, J. A.; Kelly, J. E.; Polymerization of furandicarbonyl chloride with bisphenol-A Poly(2,5-Furandiylcarbonyloxy-1,4-Phenylenedimethymethylene-1,4-Phenyle Neoxycarbonyl). *Polymer* **1979**, 20 (5), 627-628.
65. Gonis, G.; Amstutz, E. D.; Preparation of Furan-2,5-Dicarboxylic Acid. *Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27 (8), 2946-2947.
66. Kazaryan, L. G.; Medvedeva, F.M.; *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1968**, 10, 305-306.
67. Khrouf, A.; Boufi, S.; El Gharbi, R.; Belgacem, N. M.; Gandini, A.; Polyesters bearing furan moieties .1. Polytransesterification involving difuranic diesters and aliphatic diols. *Polymer Bulletin* **1996**, 37 (5), 589-596.
68. Hirai, H.; Oligomers from hydroxymethylfurandicarboxylic acid. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* **1984**, A21 (8-9), 1165-1179.
69. Gharbi, S.; Afli, A.; El Gharbi, R.; Gandini, A.; Polyamides incorporating furan moieties: 4. Synthesis, characterisation and properties of a homologous series. *Polymer International* **2001**, 50 (5), 509-514.
70. Khrouf, A.; Abid, M.; Boufi, S.; El Gharbi, R.; Gandini, A.; Polyesters bearing furan moieties. 2. A detailed investigation of the polytransesterification of difuranic diesters with different diols. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199 (12), 2755-2765.

71. Khrouf, A.; Boufi, S.; El Gharbi, R.; Gandini, A. In *Polyesters bearing furan moieties. Part 3. A kinetic study of the transesterification of 2-furoates as a model reaction for the corresponding polycondensations*, Macromoleculas Habana 97, International Symposium Devoted to the Synthesis, Properties and Applications of Polymers, Havana, Cuba, Dec 01-05, 1997; Havana, Cuba, 1997; pp 649-659.
72. Gharbi, S.; Andreolety, J. P.; Gandini, A.; Polyesters bearing furan moieties IV. Solution and interfacial polycondensation of 2,2'-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane with various diols and bisphenols. *European Polymer Journal* **2000**, 36 (3), 463-472.
73. Lasseuguette, E.; Gandini, A.; Timpe, H.-J.; Photoreactive furan derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 174 (3), 222-228.
74. Lasseuguette, E.; Gandini, A.; Belgacem, M. N.; Timpe, H.-J.; Synthesis, characterization and photocross-linking of copolymers of furan and aliphatic hydroxyethylesters prepared by transesterification. *Polymer* **2005**, 46 (15), 5476-5483.
75. Wided, K.; Slim, S.; Brigitte, R.; Rachid El, G.; Alain, F.; Furanic-Aromatic Copolyesters by Interchange Reactions between Poly(ethylene terephthalate) and Poly[ethylene 5,5prime-isopropylidene-bis(2-furoate)]. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207 (22), 2042-2049.
76. Matsuda, K.; Matsuhisa, H.; Horie, H.; Komuro, T.; Polymer compound and method of synthesizing the same. WO/2007/052847, 2007.
77. Gandini, A.; Silvestre, A.; Neto, C. P.; Sousa, A. F.; Gomes, M.; The Furan Conterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 47 (Rapid Communication), 295-298.
78. Gandini, A.; Coelho, D.; Gomes, M.; Reis, B.; Silvestre, A.; Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress. *J. Mater. Chem.* **2009**, DOI: 10.1039/b909377j.
79. Edlund, U.; Albertsson, A. C.; Polyesters based on diacid monomers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, 55 (4), 585-609.
80. Kricheldorf, H. R., What Does Polycondensation Mean? In *Polycondensation 2002: Progress in Step-Growth Polymerization and Structure-Property Relationships of Polycondensates*, Macromol. Symp. 199 ed.; Kricheldorf, H. R., Ed. Wiley: Hamburg, 2002.
81. Stefan, M.; Nature or Petrochemistry? Biologically Degradable Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (9), 1078-1085.
82. Martin E. Rogers; Timothy E. Long; Turner, S. R., *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. John Wiley & Sons, Inc: 2003.
83. McIntyre, J. E., The Historical Development of Polyesters. In *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters.*, Long, J. S. a. T. E., Ed. John Wiley & Sons: 2003.
84. Pang, K.; Kotek, R.; Tonelli, A.; Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31 (11), 1009-1037.
85. Odian, G., Step Polymerization. In *Principles of Polymerization*, Fourth ed.; Odian, G., Ed. John Wiley & Sons: 2004.
86. Wayne R. Sorenson; Fred Sweeny; Campbell, T. W., *Preparative Methods of Polymer Chemistry*. third ed.; John Wiley and Sons: New york, 2001.
87. Paul C. Hiemenz, T. P. L., *Polymer chemistry*. 2 ed.; CRS Press: 2007.
88. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., *Spectometric Indentification of Organic Compouds*. 5 ed.; Jonh Wiley e Sons, Inc: New York, 1991; Vol. 3, p 91-164.

89. David R. Lide, G. W. A. M., *Handbook of data on common organic compounds* CRC Press: 1995; Vol. II.
90. Bellamy, L. J., *The Infra-red Spectra of complex Molecules* 3ed.; Chapman and Hall: London, 1975; Vol. 1.
91. Carey, F. A., *Organic Chemistry*. 5 ed.; Macgraw - Hill: 2003.
92. Jaroslaw, L.; Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethyl-furfural and Its Derivatives. *ChemInform* **2003**, 34 (2).
93. Okada, M.; Tsunoda, K.; Tachikawa, K.; Aoi, K.; Biodegradable polymers based on renewable resources. IV. Enzymatic degradation of polyesters composed of 1,4 : 3,6-dianhydro-D-glucitol and aliphatic dicarboxylic acid moieties. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77 (2), 338-346.
94. Okada, M.; Okada, Y.; Tao, A.; Aoi, K.; Biodegradable polymers based on renewable resources: Polyesters composed of 1,4:3,6-dianhydrohexitol and aliphatic dicarboxylic acid units. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62 (13), 2257-2265.
95. Sablong, R.; Duchateau, R.; Koning, C. E.; de Wit, G.; van Es, D.; Koelewijn, R.; van Haveren, J.; Incorporation of Isosorbide into Poly(butylene terephthalate) via Solid-State Polymerization. *Biomacromolecules* **2008**, 9 (11), 3090-3097.
96. Hans R. Kricheldorf, S. C. G. S. R.-P. K.; Macrocycles 27: Cyclic aliphatic polyesters of isosorbide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41 (21), 3414-3424.
97. Preston, J.; Ciferri, A.; Novi, M.; Ordered condensation polymers from symmetrical in situ and or isolated intermediates - A review. *Acta Polymerica* **1999**, 50 (5-6), 165-179.
98. Okada, M.; Tachikawa, K.; Aoi, K.; Biodegradable polymers based on renewable resources II: synthesis and biodegradability of polyesters containing furan rings. *Journal of Applied Polymer Science Part A* **1997**, 35, 2729-2737.